

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-170537

(P2004-170537A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G02F 1/1339

F1

G02F 1/1339 500

テーマコード(参考)

2H089

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-334074(P2002-334074)  
 (22) 出願日 平成14年11月18日(2002.11.18)

(71) 出願人 598086589  
 有限会社マイクロジェット  
 長野県塩尻市大門七番町5番15号  
 (71) 出願人 000002174  
 積水化学工業株式会社  
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
 (74) 代理人 100086586  
 弁理士 安富 康男  
 (72) 発明者 山口 修一  
 長野県塩尻市大門七番町5-15 有限会  
 社マイクロジェット内  
 (72) 発明者 上田 倫久  
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
 工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 スペーサによる光漏れ及び光抜け等が防止され、高解像度を有する高い表示画質の液晶表示装置を製造することができる液晶表示装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 インクジェット装置のノズルから粒子径R(μm)のスペーサを含有するスペーサ分散液の液滴を吐出して基板面に着弾させることにより前記スペーサを前記基板面上に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、前記ノズルの口径は、7R(μm)以上であり、前記スペーサ分散液は、表面張力が30～50mN/m、かつ、前記基板面との接触角θが30～90°であり、前記スペーサを基板面上に配置する工程において、下記式(1)の関係を満たす着弾間隔D(μm)で前記スペーサ分散液の液滴を前記基板面に着弾させる液晶表示装置の製造方法。

【数1】

$$D \geq 35 \times \left[ \frac{R}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

インクジェット装置のノズルから粒子径  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) のスペーサを含有するスペーサ分散液の液滴を吐出して基板面に着弾させることにより前記スペーサを前記基板上に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、前記ノズルの口径は、 $7R$  ( $\mu\text{m}$ ) 以上であり、

前記スペーサ分散液は、表面張力が  $30 \sim 50 \text{ mN/m}$ 、かつ、前記基板面との接触角  $\theta$  が  $30 \sim 90^\circ$  であり、

前記スペーサを基板上に配置する工程において、下記式 (1) の関係を満たす着弾間隔  $D$  ( $\mu\text{m}$ ) で前記スペーサ分散液の液滴を前記基板面に着弾させることを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

10

## 【数 1】

$$D \geq 35 \times \left[ \frac{R}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

## 【請求項 2】

一定のパターンに従って配列された画素領域と、前記画素領域を画する格子状の遮光領域とを有するカラーフィルタが形成された基板 A の前記格子状の遮光領域の格子点、又は、前記基板 A にスペーサ及び液晶を介して対向させる基板 B の前記基板 A の格子状の遮光領域の格子点に対応する位置にスペーサを配置することを特徴とする請求項 1 記載の液晶表示装置の製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、スペーサによる光漏れ及び光抜け等が防止され、高解像度を有する高い表示画質の液晶表示装置を製造することができる液晶表示装置の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

液晶表示装置は、現在、パソコン、携帯電子機器等に広く用いられている。液晶表示装置は、一般に、図 1 に示したように、2 枚の透明基板 1 の間に透明電極 3、配向膜 9、RGB 着色膜 4、ブラックマトリクス 5 等が形成され、2 枚の透明基板 1 の外側に偏光板 2 が配置され、2 枚の透明基板 1 の周囲にシール材 10 が配設され、シール材 10 を介して対向配置された 2 枚の透明基板 1 の空隙に液晶 7 が封入されて構成されている。この液晶表示装置において 2 枚の透明基板 1 の間隔を規制し適正な液晶層の厚み（セルギャップ）を維持する目的で使用されているのがスペーサ 8 である。

30

## 【0003】

従来の液晶表示装置の製造方法においては、画素電極が形成された基板上にスペーサをランダムかつ均一に散布することから、図 1 に示したように表示部である画素電極上にもスペーサが配置されてしまうことがあった。スペーサは、通常、合成樹脂やガラス等からなり、画素電極上にスペーサが配置されると消偏作用によりスペーサが配置された部分が光漏れを起こす。また、スペーサ表面で液晶の配向が乱れることにより光抜けが起こり、コントラストや色調が低下して表示画質が悪化する。更に、TFT 液晶表示装置においては、スペーサが基板上の TFT 素子上に配置されると、基板に圧力がかかったときに素子を破損させてしまうという重大な問題もあった。

40

## 【0004】

このようなスペーサのランダム散布にともなう問題を解決するために、スペーサを非表示部である遮光領域にのみ配置することが提案されている。このようにスペーサを特定の位置にのみ配置する方法としては、例えば、特許文献 1 には、開口部を有するマスクを用いて、マスクの開口部とスペーサを配置させたい位置とを合わせた上でスペーサを開口部に

50

相当する位置にのみ配置する方法が開示されており、特許文献2には、感光体に静電的にスペーサを吸着させた後に透明基板に転写する方法が開示されている。しかし、これらの方法では基板上にマスクや感光体が直接接触するため、基板上の配向膜を損傷したりして液晶表示の画質を低下させる原因になるという問題があった。

【0005】

これに対して、特許文献3には、基板上の画素電極に電圧を印加し、帯電させた樹脂スペーサを散布することで静電的斥力によって特定の位置に配置させる方法が開示されている。しかし、この方法では配置させたいパターンに従った電極を必要とするため、完全に任意の位置に配置することが不可能であり、特定の種類の液晶表示装置の製造には適用できない場合があった。

10

【0006】

一方、特許文献4には、インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液の液滴を吐出して基板上に着弾させるインクジェット法によってスペーサを基板上に配置する方法が開示されている。この方法では、上述の方法のように基板にマスク等を接触させることもなく、任意の位置に任意のパターンでスペーサを配置できる点で有効な方法であるといえる。

【0007】

しかし、従来のインクジェット法では、液晶表示装置の解像度を向上する（スペーサの配置間隔を狭める）ために、スペーサ分散液の液滴の着弾間隔を狭めると、スペーサ分散液の液滴同士が基板上で合着してしまい、一方、スペーサ分散液の液滴同士が基板上で合着しないようにインクジェットヘッドのノズルの口径を小さくしてスペーサ分散液の液滴1滴あたりの量を減らすと、スペーサ分散液の液滴の着弾位置の精度が悪くなるため、液晶表示装置の解像度を上げることができないという問題があった。

20

【0008】

【特許文献1】

特開平4-198919号公報

【特許文献2】

特開平6-258647号公報

【特許文献3】

特開平10-339878号公報

【特許文献4】

特開昭57-58124号公報

30

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑み、スペーサによる光漏れ及び光抜け等が防止され、高解像度を有する高い表示画質の液晶表示装置を製造することができる液晶表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、インクジェット装置のノズルから粒子径 $R$  ( $\mu\text{m}$ )のスペーサを含有するスペーサ分散液の液滴を吐出して基板面に着弾させることにより前記スペーサを前記基板面上に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、前記ノズルの口径は、 $7R$  ( $\mu\text{m}$ )以上であり、前記スペーサ分散液は、表面張力が $30\sim 50\text{mN/m}$ 、かつ、前記基板面との接触角 $\theta$ が $30\sim 90^\circ$ であり、前記スペーサを基板面上に配置する工程において、下記式(1)の関係を満たす着弾間隔 $D$  ( $\mu\text{m}$ )で前記スペーサ分散液の液滴を前記基板面に着弾させる液晶表示装置の製造方法に関する。

40

【0011】

【数2】

$$D \geq 35 \times \left[ \frac{R}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

## 【0012】

以下に本発明を詳述する。

## 【0013】

本発明の液晶表示装置の製造方法は、インクジェット装置のノズルから粒子径  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) のスペーサを含有するスペーサ分散液の液滴を吐出して基板面に着弾させることにより上記スペーサを上記基板に配置する工程を有する。

10

## 【0014】

上記インクジェット装置としては特に限定されず、例えば、ピエゾ素子の振動によって液体を吐出させるピエゾ方式、急激な加熱による液体の膨張を利用して液体を吐出させるサーマル方式等の通常の吐出方式を用いたインクジェット装置等が挙げられる。なお、上記ピエゾ方式ではピエゾ素子の振動によりピエゾ素子に近接したインク室に液体を吸引又はインク室からノズル先端を通じて液体を吐出する。

## 【0015】

上記インクジェット装置のノズルは、通常、インクジェットヘッドの移動方向に対して直交する方向に等間隔等の一定の配置方式でインクジェットヘッドに複数個配置される。

上記インクジェット装置のノズルの口径は、スペーサの粒子径  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) に対して  $7R$  ( $\mu\text{m}$ ) 以上である。 $7R$  ( $\mu\text{m}$ ) 未満であると、スペーサの粒子径に比較してノズルの口径が小さすぎてスペーサを吐出する際に吐出精度が低下したり、著しい場合にはノズルが詰まって吐出ができなくなったりする。通常、スペーサの粒子径は  $1.5 \sim 10 \mu\text{m}$  程度であることから、インクジェット装置のノズルの口径は少なくとも  $10 \mu\text{m}$  以上にされる。

20

## 【0016】

上記インクジェット装置のノズルの口径が粒子径に比較して小さすぎるとスペーサを吐出する際に吐出精度が低下する理由は、以下のように説明される。

上記インクジェット装置における液滴の吐出方法としては、吐出の直前にノズル先端のメニスカス（インクと気体との界面）を引き込んでから液を押し出す引き打ち法と、メニスカスが待機停止している位置から直接液を押し出す押し打ち法とがある。一般的なインクジェット装置では引き打ち法が主流であり、引き打ち法は小さな液滴を吐出できるという特徴を有する。上記スペーサ分散液の液滴の吐出においては、小さな液滴を吐出することが要求されることから、引き打ち法が有効である。上記引き打ち法では、吐出直前にメニスカスを引き込むが、図2(a)に示したように、ノズルの口径が小さい場合には引き込んだメニスカス近傍にスペーサがあるとメニスカスは軸対称に引き込まれないため、引き込み後の押し出しの際に液滴は直進せず曲がってしまい、吐出精度が低下することになる。一方、図2(b)に示したように、ノズルの口径が大きい場合にはメニスカスは軸対称に引き込まれ、引き込み後の押し出しの際に液滴は直進する。

30

ただし、上記インクジェット装置のノズルの口径の好ましい上限は、 $15R$  ( $\mu\text{m}$ ) 及び  $150 \mu\text{m}$  である。 $15R$  ( $\mu\text{m}$ ) 及び  $150 \mu\text{m}$  を超えると、吐出される液滴が大きくなって着弾径が大きくなるのでスペーサを配置する精度が低下してしまうことがある。

40

## 【0017】

上記インクジェット装置のノズルから吐出される液滴量の好ましい下限は  $10 \text{ pL}$ 、好ましい上限は  $80 \text{ pL}$  である。上記液滴量を制御する方法としては、例えば、ノズルの口径を最適化する方法、インクジェットヘッドを制御する電気信号を最適化する方法等が挙げられる。なかでも、インクジェットヘッドを制御する電気信号を最適化する方法はピエゾ方式のインクジェット装置では特に重要である。

## 【0018】

上記スペーサ分散液は、粒子径  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) のスペーサを含有する。

50

上記スぺーサは、スぺーサ分散液中に単粒子状に分散されることが好ましい。上記スぺーサ分散液中に凝集物が存在するとインクジェット装置の吐出精度が低下することがあり、著しい場合にはインクジェット装置のノズルに閉塞を起こすことがある。

【0019】

上記スぺーサとしては特に限定されず、例えば、無機系のシリカ微粒子、有機高分子系の微粒子等が挙げられる。なかでも、有機高分子系の微粒子は液晶表示装置の基板上に形成された配向膜を傷つけない適度の硬度を有し、熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追随しやすく、更に、液晶表示装置内部でのスぺーサの移動が比較的少ないことから好適である。

【0020】

上記有機高分子系の微粒子としては特に限定されず、通常、強度等の理由から単官能単量体と多官能単量体との混合物を重合してなるもの等が用いられる。上記混合物における多官能単量体の配合量は30重量%以下が好ましい。

【0021】

上記単官能単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；塩化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、エチレングリコール（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル誘導体等が挙げられる。これら単官能単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0022】

上記多官能単量体としては特に限定されず、例えば、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びその誘導体、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス[4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル]プロパンジ（メタ）アクリレート等の2,2-ビス[4-（メタクリロキシポリエトキシ）フェニル]プロパンジ（メタ）アクリレート、2,2-水添ビス[4-（アクリロキシポリエトキシ）フェニル]プロパンジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス[4-（アクリロキシエトキシポリプロポキシ）フェニル]プロパンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これら多官能単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0023】

上記単官能単量体と多官能単量体との混合物を重合して微粒子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、懸濁重合、シード重合、分散重合等が挙げられる。

【0024】

上記懸濁重合とは、単量体及び重合開始剤よりなる単量体組成物を貧溶媒中に分散し、目的とする粒子径となるよう重合する方法である。上記懸濁重合では、分散媒として、通常、水に分散安定剤を添加したものが用いられる。

上記懸濁重合における重合条件は重合開始剤や単量体の種類により異なるが、通常、重合温度の好ましい下限は50℃、好ましい上限は80℃、重合時間の好ましい下限は3時間

10

20

30

40

50

、好ましい上限は24時間である。

上記懸濁重合では、得られる微粒子の粒子径分布が比較的広くなるため、スパーサとして利用するには分級操作を行う。従って、多種の粒子径の微粒子を製造するのに好適である。

#### 【0025】

上記シード重合とは、ソープフリー重合や乳化重合にて合成した単分散の種粒子に、更に単量体を吸収させて重合することにより、目的とする粒子径にまで膨らませる重合方法である。

上記種粒子に用いられる有機単量体としては特に限定されないが、シード重合時の相分離を抑えるため、シード重合時に吸収させる単量体の組成と近い組成であることが好ましく、粒子径分布の単分散性の点等からスチレン及びその誘導体等が好適に用いられる。

上記種粒子の粒子径分布は、シード重合後の粒子径分布に反映されるのでできるだけ単分散であることが好ましく、CV値として5%以下であることが好ましい。

#### 【0026】

上記シード重合時に吸収させる単量体としては特に限定されないが、シード重合時には種粒子との相分離が起きやすいため、できるだけ種粒子の組成と近い組成であることが好ましい。例えば、種粒子がスチレン系であれば芳香族系ジビニル単量体、種粒子がアクリル系であればアクリル系マルチビニル単量体を用いることが好ましい。

上記シード重合において種粒子に吸収させる単量体の配合量の好ましい下限は、種粒子1重量部に対して20重量部、好ましい上限は100重量部である。20重量部未満であると、得られる架橋粒子の破壊強度が充分でないことがあり、100重量部を超えると、シード重合時に粒子合一等が起これば粒子径分布が広がることがある。

上記シード重合では、分級操作をすることなく単分散粒子が得られるので、特定の粒子径の微粒子を大量に製造するのに好適である。

#### 【0027】

上記分散重合とは、単量体は溶解するが、生成したポリマーは溶解しない貧溶媒系で重合を行い、この系に高分子系分散安定剤を添加しておくことにより生成ポリマーを粒子形状で析出させる方法である。一般に架橋性単量体を分散重合により重合すると、粒子の凝集が起きやすく安定して単分散架橋粒子を得ることは難しいが、条件を選定することにより可能となる。

上記架橋性単量体は単量体全量に対して50重量%以上とされることが好ましい。50重量%未満であると、分散重合により形成される微粒子は、重合時の溶媒中で表面が柔らかく微粒子同士の衝突により合着が起これば粒子径分布が広くなり、更には凝集体となってしまうことがある。また、たとえ単分散性を保っても架橋密度が少ないとスパーサとしての十分な破壊強度が得られないことがある。

上記分散重合では、分級操作をすることなく単分散粒子が得られるので、特定の粒子径の微粒子を大量に製造するのに好適である。

#### 【0028】

上記各種重合の際には重合開始剤、媒体、分散安定剤等が用いられる。

上記重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキサイド等の有機過氧化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物等が挙げられる。

上記重合開始剤の配合量の好ましい下限は、通常、単官能単量体と多官能単量体との混合物100重量部に対して0.1重量部、好ましい上限は10重量部である。

#### 【0029】

上記媒体としては、使用する単量体に応じて適宜決定されるが、例えば、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、シメチルスルホキシド、酢酸エチル；メタノール、エ

10

20

30

40

50

タノール、プロパノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、2-ブタノン等のケトン類；炭化水素等の有機溶媒が好適である。また、これらの有機溶媒と互いに相溶しあう他の有機溶剤、水等との混合溶媒であってもよい。

#### 【0030】

上記分散安定剤としては、媒体中に可溶の高分子が好ましく、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。また、ノニオン性又はイオン性の界面活性剤も適宜使用される。

#### 【0031】

上記スペーサは、液晶表示装置のギャップ材として用いられることから一定の強度が必要であり、直径が10%変位した時の圧縮弾性率（以下、10%K値ともいう）の好ましい下限は2000MPa、好ましい上限は15000MPaである。2000MPa未満であると、液晶表示装置を組立てる際のプレス圧により、変形して適切なギャップをとれなくなることがある。15000MPaを超えると、液晶表示装置に組み込んだ際に基板上の配向膜を傷つけて表示異常を引き起こすことがある。

なお、上記10%K値は、特表平6-503180号公報に準拠して、微小圧縮試験器（島津製作所社製、PCT-200等）を用い、ダイヤモンド製の直径50μmの円柱の平滑端面で、微粒子を10%歪ませるための加重から求めることができる。

#### 【0032】

上記スペーサは、液晶表示装置のコントラスト向上のために着色して用いてもよい。着色されたスペーサとしては、例えば、カーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等により処理されたもの、表面に有機物の膜が形成され高温で分解又は炭化されて着色されたもの等が挙げられる。なお、スペーサを形成する材質自体が色を有している場合には着色せずにそのまま用いてもよい。

#### 【0033】

上記スペーサは、表面に接着層を設けたり、液晶の配向を乱さないための表面修飾を行ったりしてもよい。

上記表面修飾を施す方法としては、例えば、特開平1-247154号公報に開示されているようにスペーサ表面に樹脂を析出させて修飾する方法、特開平9-113915号公報に開示されているようにスペーサ表面の官能基と反応する化合物を作用させて修飾する方法、特開平11-223821号公報に開示されているようにスペーサ表面でグラフト重合を行って表面修飾を行う方法等が挙げられる。スペーサ表面に化学的に結合した表面層を形成する方法は、液晶表示装置のセル中での表面層の剥離や液晶への溶出を防止することから好適である。なかでも、特開平9-113915号公報に開示されているように表面に還元性基を有する微粒子に酸化剤を反応させ、粒子表面にラジカルを発生させることで表面にグラフト重合を行う方法が、表面層の密度を高く、十分な厚みで形成することから特に好ましい。

#### 【0034】

上記スペーサ分散液におけるスペーサの濃度の好ましい下限は0.05重量%、好ましい上限は5重量%である。0.05重量%未満であると、吐出されたスペーサ分散液の液滴中にスペーサが含まれない確率が高くなる。5重量%を超えると、インクジェット装置のノズルが閉塞しやすくなったり、着弾したスペーサ分散液の滴中に含まれるスペーサの数が多くなりすぎて乾燥過程でスペーサの移動が起こりにくくなったりすることがある。より好ましい下限は0.1重量%、より好ましい上限は2重量%である。

#### 【0035】

上記スペーサ分散液は、上記スペーサを媒体中に分散させたものである。

上記スペーサ分散液の媒体としては特に限定されず、インクジェットヘッドから吐出される温度で液体である各種化合物が使用できる。なかでも、水溶性又は親水性の液体が好ましい。なお、一部のインクジェット装置のインクジェットヘッドは水系用途にできている

10

20

30

40

50

ため、それらのインクジェットヘッドを使用する際に、疎水性の強い媒体は、インクジェットヘッドを構成する部材を侵したり、部材を接着する接着剤の一部を溶かしたりするので好ましくない。また、通常、基板上には配向膜と呼ばれる樹脂薄膜が形成されているため、配向膜中に浸透したり、配向膜を溶解したりする等の配向膜汚染性のないものが好ましい。

#### 【0036】

上記水溶性又は親水性の液体としては特に限定されず、例えば、純水；エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ヘキサノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のモノアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコールの多量体；エチレングリコールの多量体のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類；エチレングリコールの多量体のジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル等の低級ジアルキルエーテル類；エチレングリコールの多量体のモノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等のプロピレングリコールの多量体；プロピレングリコールの多量体のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類；プロピレングリコールの多量体のジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル等の低級ジアルキルエーテル類；プロピレングリコールの多量体のモノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類；1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール類；ジオール類のエーテル誘導体、ジオール類のアセテート誘導体；グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類；多価アルコール類のエーテル誘導体、多価アルコール類のアセテート誘導体；ジメチルスルホキシド、チオジグリコール、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*-ビニル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン、スルフォラン、ホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、 $\alpha$ -テルピネオール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルスルホン、ビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルウレア、*N*, *N*-ジエチルエタノールアミン、アビエチノール、ジアセトンアルコール、尿素等が挙げられる。

#### 【0037】

上記スぺーサ分散液の媒体は、沸点100℃未満の液体を含有することが好ましい。より好ましくは、沸点が70℃以上100℃未満の有機溶媒である。このような有機溶媒としては、例えば、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール等の低級モノアルコール類；アセトン等が挙げられる。これらの比較的低沸点の有機溶媒を用いることにより、基板上に吐出したスぺーサ分散液を乾燥させる際に比較的低い温度で揮発させることができるので、高温の媒体が配向膜に接触して配向膜を汚染し、液晶表示装置の表示画質を損なうことを防止できる。

#### 【0038】

上記沸点100℃未満の液体は、20℃における表面張力が25mN/m以下であることが好ましい。一般的なインクジェット装置では、吐出する液体の表面張力が30～50mN/mであると良好な吐出精度を示す。一方、基板上に吐出されたスぺーサ分散液の表面

10

20

30

40

50



張力は高い方がスぺーサを乾燥過程で移動させるのに適している。上記沸点100℃未満の液体の20℃における表面張力が25mN/m以下であると、吐出時はスぺーサ分散液の表面張力を比較的低くすることができるので良好な吐出精度を得ることができ、基板上に着弾後はスぺーサ分散液中の他の成分より先に揮散するのでスぺーサ分散液の表面張力が高くなり、着弾地点中心に向かってのスぺーサの移動を起こしやすくすることができる。

#### 【0039】

上記沸点100℃未満の液体の媒体中での比率の好ましい下限は10重量%、好ましい上限は80重量%である。10重量%未満であると、比較的低い乾燥温度におけるスぺーサ分散液の乾燥速度が遅くなり、生産効率が低下することがある。80重量%を超えると、スぺーサ分散液がインクジェット装置のノズル付近で過剰に乾燥して吐出精度が低下したり、製造時や保管時にスぺーサ分散液が乾燥して凝集粒子が発生したりすることがある。なお、本明細書において、沸点とは、1気圧下での沸点をいう。

10

#### 【0040】

上記スぺーサ分散液の媒体は、沸点150℃以上の液体を含有することが好ましい。より好ましくは、沸点が150℃以上200℃以下の溶媒である。このような溶媒としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等の低級アルコールエーテル類が挙げられる。このような溶媒を用いると、スぺーサ分散液がインクジェット装置のノズル付近で過剰に乾燥して吐出精度が低下することを防いだり、製造時や保管時にスぺーサ分散液が乾燥して凝集粒子が発生することを抑制したりすることができる。

20

#### 【0041】

上記沸点150℃以上の液体は、20℃における表面張力が30mN/m以上であることが好ましい。30mN/m以上であると、スぺーサ分散液の液滴が基板上に着弾し、より低沸点の溶媒成分が揮散した後に、スぺーサ分散液の表面張力を高く保ちスぺーサの移動を起こしやすくすることができる。

#### 【0042】

上記沸点150℃以上の液体の媒体中での比率の好ましい下限は10重量%、好ましい上限は80重量%である。10重量%未満であると、スぺーサ分散液の乾燥による吐出精度の低下、凝集粒子の発生が起こりやすくなることがある。80重量%を超えると、乾燥時間が著しくかかり効率が低下するばかりでなく、配向膜の汚染による液晶表示装置の表示画質の低下が起こりやすくなる。

30

#### 【0043】

上記スぺーサ分散液は、更に、接着性を付与するための接着成分；スぺーサの分散性を改良したり、表面張力や粘度等の物理特性を制御して吐出精度を改良したり、スぺーサの移動性を改良したりするための各種の界面活性剤、粘度調整剤等を含有していてもよい。

#### 【0044】

上記スぺーサ分散液の表面張力の下限は30mN/m、上限は50mN/mである。30mN/m未満であると、スぺーサ分散液と基板面との接触角を大きくすることができず、疎水性が強く表面張力の低い配向膜等を使用した基板であっても、基板上に吐出されたスぺーサ分散液の液滴が基板上に濡れ拡がるためスぺーサの配置間隔を狭くすることができない。50mN/mを超えると、インクジェットヘッドのノズル内に気泡が残って吐出できなくなる。上記スぺーサ分散液の表面張力は、スぺーサ分散液の媒体の配合により調整することができる。

40

なお、上記スぺーサ分散液の表面張力は、-5～50℃の間で任意に設定される吐出時におけるインクジェット装置のインクジェットヘッド温度にて測定される。

#### 【0045】

上記スぺーサ分散液の上記基板面との接触角 $\theta$ の下限は30°、上限は90°である。30°未満であると、基板面に吐出されたスぺーサ分散液の液滴が基板上に濡れ拡がるためにスぺーサの配置間隔を狭くすることができない。90°を超えると、基板面に吐出され

50

たスぺーサ分散液の液滴が少しの振動で基板上を動き回り、結果として配置精度が悪化したり、スぺーサと基板との密着性が悪くなったりする。上記スぺーサ分散液の上記基板面との接触角  $\theta$  は、通常、スぺーサ分散液の媒体の配合によりスぺーサ分散液の表面張力を調整することにより制御することができる。

なお、上記スぺーサ分散液の上記基板面との接触角  $\theta$  は、上記基板面にスぺーサ分散液の液滴を着弾させる際の基板面温度にて測定される。

【0046】

上記スぺーサ分散液の粘度の好ましい下限は  $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  であり、好ましい上限は  $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  である。 $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  未満であると、吐出量をコントロールすることが困難になる等安定的に吐出できなくなることがある。 $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  を超えると、インク  
10  
ジェット装置で吐出できないことがある。より好ましい下限は  $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましい上限は  $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  である。なお、好ましい粘度範囲になるように、 $-5 \sim 50^\circ \text{C}$  の間で、インクジェット装置のインクジェットヘッド温度を制御する等してスぺーサ分散液の吐出時の液温を調整してもよい。

【0047】

本発明の液晶表示装置の製造方法では、上記スぺーサを基板上に配置する工程において、下記式(1)の関係を満たす着弾間隔  $D$  ( $\mu \text{m}$ ) で上記スぺーサ分散液の液滴を上記基板面に着弾させる。

【0048】

【数3】

$$D \geq 35 \times \left[ \frac{R}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

【0049】

上記式(1)の関係を満たさない小さな着弾間隔で吐出すると、インクジェットヘッドのノズルの口径を小さくしない場合には、吐出されるスぺーサ分散液の液滴径が大きく、着弾径も大きくなるので基板上で液滴同士の合着が起き、合着が起きると乾燥過程でスぺーサの凝集が一か所に向かって起こることがなくなるため、結果として乾燥後のスぺーサの配置精度が悪くなる。また、吐出されるスぺーサ分散液の液滴径を小さくしようとしてインク  
30  
ジェットヘッドのノズルの口径を小さくした場合には、相対的にスぺーサ粒子径がノズルの口径に対して大きくなるのでノズルより安定的に同一方向に直線的にスぺーサを吐出することができなくなり、飛行曲がりにより着弾位置精度が低下し、状態が更に悪化するとスぺーサによってノズルが閉塞する。

【0050】

上記スぺーサ分散液の液滴は、液晶表示装置を構成する2枚の基板のうちの一方の表面に着弾させることが好ましい。

上記基板としては特に限定されず、例えば、ガラス、樹脂板等からなり、一般に液晶表示装置のパネル基板として使用されるもの等が挙げられる。上記基板の表面には、通常、液晶分子の配向を制御するための配向膜と呼ばれる樹脂薄膜が形成される。上記配向膜とし  
40  
ては特に限定されないが、通常、ポリアミド樹脂が用いられ、表面をラビング処理することにより液晶分子の配向を制御する。なお、上述したように、上記スぺーサ分散液の液滴を着弾させる基板面と上記スぺーサ分散液との接触角  $\theta$  の下限は  $30^\circ$ 、上限は  $90^\circ$  である。

どちらか一方の基板は、一定のパターンに従って配列された画素領域と、上記画素領域を画する格子状の遮光領域とを有するカラーフィルタが形成されたものであることが好ましい。

【0051】

上記スぺーサの基板上での配置箇所としては特に限定されず、ランダムに配置しても、特定の位置にパターン化して配置してもよいが、光抜け等のスぺーサに起因する液晶表示装  
50

置の表示画質の低下を防止するためにパネルの非表示部分に配置することが好ましい。上記非表示部分としては、画素領域の周囲に形成されるブラックマトリクスと呼ばれる遮光領域と、更に TFT 液晶表示装置では TFT 素子が位置する部分が挙げられるが、TFT 素子を破壊することがないようにブラックマトリクス下に配置することが好ましい。

上記スペーサは、遮光領域下のどのような部分にどのようなパターンで配置しても構わないが、表示部へのはみ出しを防止するため、一定のパターンに従って配列された画素領域と、上記画素領域を画する格子状の遮光領域とを有するカラーフィルタが形成された基板 A の上記格子状の遮光領域の格子点、又は、上記基板 A にスペーサ及び液晶を介して対向させる基板 B の上記基板 A の格子状の遮光領域の格子点に対応する位置に配置することが好ましい。

10

なお、上記ブラックマトリクスは、通常、幅が  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  である。

【0052】

上記スペーサの配置密度は、通常、好ましい下限が  $1\text{mm}$  平方の領域に 50 個、好ましい上限が 350 個である。

【0053】

上記スペーサ分散液の液滴先端が着弾した基板面の位置と液滴後端が着弾した基板面の位置との距離である着弾間距離  $l$  は、 $40 \mu\text{m}$  より大きくすることが好ましい。なお、吐出された液滴が、数滴に分かれて着弾した場合、最初に着弾した液滴と最も遠く離れて着弾した液滴との液滴間距離が着弾間距離  $l$  となる。

上記着弾間距離  $l$  を  $40 \mu\text{m}$  より大きくすることにより、通常のスぺーサ分散液の吐出方法ではスぺーサ分散液が着弾時に一つの円形状の液滴になるのに対し、楕円形の液滴や円形でも数個に小さく分裂した液滴にすることができる。これにより、通常のスぺーサ分散液の吐出方法で得られる着弾径に対して、着弾後の楕円状の液滴の短径や数個に小さく分かれた液滴の中での最大の着弾径を小さくすることができ、パネルの非表示部分に収まり易くなる。

20

【0054】

上記着弾状況は、インクジェットヘッドに設けられたノズルから液滴が飛び出してからの飛行状態及び基板とインクジェットヘッドとの相対速度により決まる。すなわち、インクジェット方式で吐出されるスぺーサ分散液はノズルから棒状の液滴となって吐出されるが、スぺーサ分散液の液滴は、空中で分裂することなくそのまま基板上に着弾するか、又は、空中で 2 滴以上の液滴に分裂して基板上に着弾する（一般的にはこちらの場合が多い）。この際、インクジェットヘッドと基板との相対速度  $V_1$  が非常に小さいときには、いずれの飛行状態であっても、同一箇所近傍に着弾するので、ほぼ円形状で着弾する。上記インクジェットヘッドと基板との相対速度  $V_1$  が小さいときには、いずれの飛行状態であっても楕円状になる。上記インクジェットヘッドと基板との相対速度  $V_1$  が大きいときには、空中で分裂しない場合は楕円状になり、空中で分裂する場合は小さく分裂した数滴の円形状又は楕円形状になる。

30

【0055】

上記着弾間距離  $l$  は、下記式 (2) により算出することができる。

【0056】

【数 4】

$$l = V_1 t + \frac{LV_1}{\sin \phi} \cdot \frac{V_2 - V_3}{V_2 V_3} \quad (2)$$

40

【0057】

式 (2) 中、 $V_1$  ( $\text{m/s}$ ) は、インクジェットヘッドと基板との相対速度を表し、 $t$  ( $\text{s}$ ) は、スぺーサ分散液の液滴先端がインクジェットヘッドの液滴吐出口より吐出されだしてから後端が吐出され終わるまでに要する時間を表し、 $L$  ( $\text{m}$ ) は、インクジェットヘッドの液滴吐出口と基板との距離を表し、 $\phi$  ( $^\circ$ ) は、基板面とスぺーサ分散液の液滴の

50

吐出方向とのなす角度を表し、 $V_2$  (m/s) は、スぺーサ分散液の液滴先端の速度を表し、 $V_3$  (m/s) は、スぺーサ分散液の液滴後端の速度を表す。

【0058】

上記式(2)より、着弾間距離 $l$ を大きくするには、インクジェットヘッドと基板との相対速度 $V_1$ 、吐出時間 $t$ 、インクジェットヘッドの液滴吐出口と基板との距離 $L$ を大きくしたり、スぺーサ分散液の液滴先端の速度 $V_2$ とスぺーサ分散液の液滴後端の速度 $V_3$ とを遅く、かつ、スぺーサ分散液の液滴後端の速度 $V_3$ をスぺーサ分散液の液滴先端の速度 $V_2$ に対して小さくしたり、基板面とスぺーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度 $\phi$ を水平に近づけて $\sin \phi$ を小さくしたりすればよい。

上記インクジェットヘッド(ピエゾ素子等)の駆動条件等を調整し、上記式(2)の各パラメータを制御してスぺーサ分散液の液滴を吐出することにより、着弾間距離 $l$ を $40 \mu\text{m}$ より大きくすることができる。

【0059】

次に上記式(2)の各パラメータについて説明する。

まず、インクジェットヘッドの液滴吐出口(ノズル先端)と基板との距離を $L$ とし、基板面とスぺーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度が $\phi$ となるようにインクジェットヘッド(ノズル)を傾ける等してインクジェットヘッドを設置する。そのノズルより、スぺーサ分散液を、インクジェットヘッドと基板との相対速度が $V_1$ となるよう動いている基板に対して、液滴先端の速度が $V_2$ となるように吐出し、時間 $t$ が経過した後に液滴後端が吐出を終えるようにする。このときのスぺーサ分散液の液滴後端の速度を $V_3$ とする。これを1サイクルとして、これを繰り返して基板上にスぺーサ分散液の液滴を配置していく。

【0060】

上記インクジェットヘッドと基板との相対速度 $V_1$ の上限は、駆動装置の加速精度や位置精度等の駆動装置の能力で決まり、現時点では、 $100 \text{ m/s}$ 程度である。上記インクジェットヘッドと基板との相対速度 $V_1$ を大きくすることにより、スぺーサ分散液の吐出間隔(1サイクルの時間)が短く、所望の間隔にスぺーサを配置ができなくなる場合には、複数回に分けてスぺーサ分散液を着弾させたり、ノズル数を増やしたりすることにより解決できる。上記スぺーサを複数回に分けて着弾させる方法としては特に限定されず、例えば、移動方向を1回毎に交互に変えて吐出(往復吐出)してもよいし、片方向に移動時のみ吐出(単方向吐出)してもよい。

【0061】

上記吐出時間 $t$ は、ピエゾ素子に印加する電圧の制御条件に応じて、通常、 $3 \mu\text{s} \sim 1 \text{ ms}$ に設定される。上記ピエゾ素子に印加する電圧(波形)の制御条件は、安定的にスぺーサ分散液を吐出できるように、スぺーサ分散液の表面張力や粘度等に応じて設定される。

【0062】

上記インクジェットヘッドの液滴吐出口と基板との距離 $L$ の好ましい下限は $200 \mu\text{m}$ 、好ましい上限は $3 \text{ mm}$ である。 $200 \mu\text{m}$ 未満であると、インクジェットヘッドが予期せぬ振動で基板と接触して基板に傷を付けたりインクジェットヘッドが破損したりすることがある。 $3 \text{ mm}$ を超えると、スぺーサ分散液の液滴が小さいために雰囲気中の気流の影響を受けやすくなったり、わずかな液滴の曲がりが増大されたりして、予想の着弾位置からずれやすくなる等の問題が発生することがある。より好ましい下限は $300 \mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $1.5 \text{ mm}$ である。

【0063】

上記基板面とスぺーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度 $\phi$ の好ましい下限は $5^\circ$ 、好ましい上限は $175^\circ$ である。 $5^\circ$ 未満であったり、 $175^\circ$ を超えると、着弾するまでに液滴が空中に滞在する時間が延び、インクジェットヘッドの液滴吐出口と基板との距離 $L$ が大きくなったときと同様に、スぺーサ分散液の液滴が小さいために雰囲気中の気流の影響を受けやすくなったり、わずかな液滴の曲がりが増大されたりして、予想の着弾位置からずれやすくなる等の問題が発生することがある。

10

20

30

40

50

## 【0064】

上記スぺーサ分散液の液滴先端の速度 $V_2$ は、ピエゾ式のインクジェット装置ではピエゾ素子に印加する電圧を増減させることにより、一般に $3 \sim 20 \text{ m/s}$ の範囲で制御できる。上記スぺーサ分散液の液滴先端の速度 $V_2$ の好ましい下限は $5 \text{ m/s}$ 、好ましい上限は $12 \text{ m/s}$ である。

上記スぺーサ分散液の液滴後端の速度 $V_3$ は、スぺーサ分散液の液滴先端の速度 $V_2$ よりも小さく、一般には $1 \sim 10 \text{ m/s}$ である。上記スぺーサ分散液の液滴後端の速度 $V_3$ は、スぺーサ分散液の液滴先端の速度 $V_2$ と、スぺーサ分散液の液滴の分裂状態、すなわちスぺーサ分散液の表面張力や粘度とにより決まる。

## 【0065】

上記スぺーサ分散液の液滴は上述した通り棒状に吐出され、基板に着弾するまでに分裂しない場合と分裂する場合とがある。分裂しない場合であって、着弾するまでに空中で球状の液滴になる場合には、着弾時の液滴先端速度と後端速度はほぼ同じとなる。棒状の液滴が球状になっていくので着弾時の液滴速度は吐出時の液滴先端速度や後端速度と厳密には異なるが、その差は液滴速度に対して小さいので、ここでは同じとする。また、分裂しない場合であって、棒状の液滴のまま着弾する場合には、着弾時の液滴先端速度と後端速度は吐出時の液滴先端速度と後端速度との差が残る。

一方、数個の液滴に分裂する場合には、吐出時の液滴先端速度が着弾時の先頭液滴（一般的にメイン液滴ともいう）の速度となり、吐出時の液滴後端速度が着弾時の最後尾の液滴（一般的にメイン液滴の後続の液滴をサテライト液滴ともいう）の速度となると考えられる。

なお、通常は、液滴先端速度が $3 \text{ m/s}$ 以下の場合には液滴は分裂しないことが多く、液滴先端速度が $3 \sim 20 \text{ m/s}$ の場合には液滴は分裂することが多い。

## 【0066】

上述の方法により基板面に着弾したスぺーサ分散液を乾燥することにより、スぺーサが基板上に配置される。

上記スぺーサ分散液を乾燥する方法としては特に限定されず、例えば、基板を加熱する方法、熱風を吹き付ける方法等が挙げられるが、スぺーサを乾燥過程で着弾液滴の中央付近に寄せ集めるために、媒体の沸点、乾燥温度、乾燥時間、媒体の表面張力、媒体の配向膜に対する接触角、スぺーサの濃度等を適当な条件に設定することが好ましい。

## 【0067】

スぺーサを乾燥過程で着弾液滴の中央付近に寄せ集めるためには、スぺーサが基板上を移動する間に液体がなくなってしまうようにある程度の時間幅をもって乾燥することが好ましい。更に、上記スぺーサ分散液に室温で揮発しやすい媒体を使用していると、スぺーサ分散液の製造時や保管時に乾燥によって凝集粒子が生成することがあり、インクジェット装置のノズル付近で乾燥してインクジェット吐出性を損なうことがある。ただし、媒体が高温で長時間配向膜と接触すると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうことがある。また、基板温度が比較的低い条件であっても乾燥時間が著しく長くなると液晶表示装置の生産効率が低下する。

## 【0068】

これらの条件を考慮すると、本発明の液晶装置の製造方法においてはスぺーサ分散液の液滴が基板面に着弾したときの基板表面温度が、スぺーサ分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より $20^\circ\text{C}$ 以上低い温度であることが好ましい。スぺーサ分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より $20^\circ\text{C}$ 低い温度を超えると、この液体が急激に揮散してスぺーサが移動できなくなるばかりでなく、著しい場合には液体の急激な沸騰で液滴ごと基板上を動き回り、スぺーサの配置精度が著しく低下することがある。

## 【0069】

また、スぺーサ分散液の液滴が基板面に着弾した後基板温度を徐々に上昇させながら媒体を乾燥させる乾燥方法を採用する場合には、スぺーサ分散液の液滴が基板面に着弾したときの基板表面温度がスぺーサ分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より $20^\circ\text{C}$ 以上低い温

10

20

30

40

50

度であって、かつ、乾燥完了するまでの間の基板表面温度が90℃を超えないことが好ましく、70℃を超えないことがより好ましい。スペーサ分散液の液滴が基板面に着弾したときの基板表面温度が、スペーサ分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より20℃低い温度を超えると、この液体が急激に揮散してスペーサが移動できなくなるばかりでなく、著しい場合には液体の急激な沸騰で液滴ごと基板上を動き回り、スペーサの配置精度が著しく低下することがある。また、乾燥完了するまでの間の基板表面温度が90℃を超えると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうことがある。

なお、上記乾燥完了とは、基板上の液滴が消失した時点をいう。

#### 【0070】

本発明の液晶表示装置の製造方法では、上記スペーサを上記基板上に配置する工程以外は、従来公知の液晶表示装置の製造工程に従って液晶表示装置を作製することができる。通常、上記スペーサを上記基板上に配置する工程で作製したスペーサを配置した基板と、対向する基板とを周辺シール材を用いて加熱圧着し、更に2つの基板間の空隙に液晶を充填することにより、上記スペーサを配置した基板と対向する基板とをスペーサ及び液晶を介して対向させて液晶表示装置にする。

#### 【0071】

本発明の液晶表示装置の製造方法は、インクジェット装置のノズルから粒子径 $R$  ( $\mu\text{m}$ )のスペーサを含有するスペーサ分散液の液滴を吐出して基板面に着弾させることにより上記スペーサを上記基板上に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、上記ノズルの口径は、 $7R$  ( $\mu\text{m}$ )以上であり、上記スペーサ分散液は、表面張力が30～50  $\text{mN/m}$ 、かつ、上記基板面との接触角 $\theta$ が30～90°であり、上記スペーサを基板上に配置する工程において、上記式(1)の関係を満たす着弾間隔 $D$  ( $\mu\text{m}$ )で上記スペーサ分散液の液滴を上記基板面に着弾させるものであることから、スペーサ分散液の液滴の基板上での合着やノズルから吐出する際の飛行曲がり等を防止してスペーサ分散液の着弾位置精度を向上することができる。これにより、スペーサをインクジェット法によって液晶表示装置基板の狭い幅の非表示部分に精度よく配置することができ、スペーサによる光漏れ及び光抜け等が防止され、高解像度を有する高い表示画質の液晶表示装置を製造することができる。

#### 【0072】

##### 【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0073】

##### (実施例1)

##### (スペーサ用微粒子の作製)

セパラブルフラスコにて、ジビニルベンゼン15重量部、イソオクチルアクリレート5重量部、及び、重合開始剤として過酸化ベンゾイル1.3重量部を均一に混合し、次にポリビニルアルコール(クラレ社製、GL-03)の3%水溶液20重量部、ドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入しよく攪拌した後、イオン交換水140重量部を添加した。この溶液を攪拌しながら窒素気流下80℃で15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い、アセトンを揮散させてスペーサ用微粒子を得た。得られたスペーサ用微粒子の平均粒子径は2.5  $\mu\text{m}$ 、CV値は3.0%であった。

#### 【0074】

##### (スペーサの表面処理)

得られたスペーサ用微粒子5重量部をジメチルスルホキシド(DMSO)20重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート2重量部、N-エチルアクリルアミド18重量部の混合液中に投入し、ソニケータによって分散させた後均一に攪拌を行った。反応系に窒素ガスを導入し30℃にて2時間攪拌を続けた。これに1Nの硝酸水溶液で調製した0.1  $\text{mol/l}$ の硝酸第2セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時間反応を続けた。重合

反応終了後反応液を $3\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて粒子と反応液とを濾別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥器にて減圧乾燥を行いスパーサを得た。

【0075】

(スパーサ分散液の調製)

得られたスパーサ0.50重量部を、表1に記載した組成の分散媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌することによって分散させ、 $10\mu\text{m}$ の目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去してスパーサ分散液Aを調製した。

【0076】

【表1】

スパーサ分散液			A	B	C	D	E	RA	RB
配合量 (重量部)	溶媒	イソプロピルアルコール	20	20	10	25	20	100	-
		エチレングリコール	40	40	40	75	40	-	-
		水	40	40	50	-	40	-	100
	スパーサ		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
スパーサ粒子径R(μm)			2.5	4.5	4.5	4.5	6.0	4.5	4.5
スパーサ分散液表面張力(mN/m)			31.7	31.7	37.8	34.2	31.7	21.7	72.6
対基板面接触角θ(°)			44	44	58	50	44	<5	77

【0077】

(インクジェット法によるスパーサの配置)

表面にITO透明電極を備え、カラーフィルタの画素(縦 $150\mu\text{m}$ ×横 $75\mu\text{m}$ ピッチ)間に幅 $25\mu\text{m}$ のブラックマトリクスが形成されたカラーフィルタガラス基板上に、スピコート法によりポリイミドを含有する溶液(日産化学社製、サンエバー150)を均一に塗布し、 $150^{\circ}\text{C}$ で乾燥した後 $230^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成して硬化させて配向膜が形成された基板を得た。得られた基板をステージに取り付け、ステージに取り付けたヒーターによってステージを加熱することにより $60^{\circ}\text{C}$ に基板を加熱した。

次いで、スパーサ分散液Aと上記 $60^{\circ}\text{C}$ に加熱された基板面との接触角 $\theta$ を測定したうえで式(1)の関係を満たすように、 $60^{\circ}\text{C}$ に加熱されている基板に対し、ノズル口径 $40\mu\text{m}$ のインクジェットヘッドを搭載した圧電方式のインクジェット装置にてスパーサ分散液Aを吐出し、ブラックマトリクスの縦のライン1列おきに $110\mu\text{m}$ 間隔でスパーサを配置した(縦 $110\mu\text{m}$ ×横 $150\mu\text{m}$ ピッチで配置した)。なお、吐出時におけるスパーサ分散液Aの表面張力は、 $31.7\text{mN/m}$ であった。また、このようにして配置したスパーサの配置密度は $200\text{個}/\text{mm}^2$ となった。

【0078】

基板上に吐出されたスパーサ分散液Aが目視では完全に乾燥していることを確認した後、更に乾燥させるため及びスパーサを基板に固着させるため、 $150^{\circ}\text{C}$ に加熱したホットプレート上に移して加熱し、30分間放置した。

【0079】

得られたスパーサが配置されたカラーフィルタガラス基板と対向基板とを周辺シール材を用いて貼り合わせ、シール材を $150^{\circ}\text{C}$ 1時間加熱して硬化させ、セルギャップがスパーサの粒子径である空セルを作製し、これに真空法で液晶を充填し、封口剤で注入口を封止して液晶表示装置を作製した。

【0080】

(評価)

液晶表示装置の作製段階における、スパーサ分散液と着弾間隔Dの関係、スパーサ分散液が基板に着弾したときの液滴の状態、スパーサ分散液の液滴を乾燥させた後のスパーサの

配置状態、及び、得られた液晶表示装置の表示画質を下記の基準により評価した。

<スペーサ分散液と着弾間隔Dの関係>

○：式（１）の関係を満たしていた。

×：式（１）の関係を満たしていなかった。

<液滴着弾状態>

◎：液滴の着弾中心が遮光領域の格子点に対応する位置にあった。

○：液滴の着弾中心が遮光領域上の位置にあった。

ズレ：液滴の着弾中心が遮光領域上からずれた位置にあった。

合着：液滴同士が合着して大きな液滴になった。

ヌケ：インクジェットヘッドの一部のノズルから吐出せず、スペーサが存在しない部分が 10  
あった。

<スペーサ配置精度>

○：ほとんど全てのスペーサが遮光領域上にあった。

△：一部のスペーサが遮光領域上からはみ出した位置にあった。

×：多くのスペーサが遮光領域上からはみ出した位置にあった。

<表示画質>

○：表示領域中にスペーサがほとんど認められず、スペーサに起因する光抜けがなく良好な画質であった。

△：表示領域中に若干のスペーサが認められ、スペーサに起因する光抜けがあった。

×：表示領域中にスペーサが多数認められ、スペーサに起因する光抜けがあった。 20

結果を表２に示した。

【００８１】

（実施例２～６）

実施例１と同様にして作製した平均粒子径４．５μm、CV値３．０％のスペーサ又は平均粒子径６．０μm、CV値３．０％のスペーサ０．５０重量部を、表１に記載した組成の分散媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌することによって分散させた後、１０μmの目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去してスペーサ分散液Ｂ、Ｃ、Ｄ、Ｅを調製した。表２に記載したように、スペーサ分散液としてスペーサ分散液Ｂ、Ｃ、Ｄ、Ｅを用い、インクジェットヘッドのノズル口径及びスペーサ配置間隔を設定したこと以外は実施例１と同様にして液晶表示装置の作製、評価を行った。 30

結果を表２に示した。

【００８２】

（実施例７、８）

スペーサ分散液の液滴の着弾位置をブラックマトリクス格子点になるよう調整したこと以外は、それぞれ実施例２、５と同様にして液晶表示装置を作製した。結果を表２に示した。

【００８３】

（比較例１～５）

実施例１と同様にして作製した平均粒子径４．５μm、CV値３．０％のスペーサ０．５０重量部を、表１に記載した組成の分散媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌することによって分散させた後、１０μmの目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去してスペーサ分散液Ｂ、Ｃ、Ｅ、ＲＡ、ＲＢを調製した。表２に記載したように、スペーサ分散液としてスペーサ分散液Ｂ、Ｃ、Ｅ、ＲＡ、ＲＢを用い、スペーサ配置間隔を設定したこと以外は実施例１と同様にして液晶表示装置の作製、評価を行った。 40

結果を表２に示した。

【００８４】

【表２】



	スペーサ分散液	スペーサ粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	分散液表面張力 ( $\text{mN/m}$ )	分散液-基板 接触角 ( $^{\circ}$ )	インクジェット ヘッドノズル 口径( $\mu\text{m}$ )	スペーサ配置間隔			液滴 着弾 状態	スペーサ 配置 精度	表示 画質
						縦 ( $\mu\text{m}$ )	横 ( $\mu\text{m}$ )	式(1) の関係			
実施例1	A	2.5	31.7	44	40	110	150	○	○	○	○
実施例2	B	4.5	31.7	44	40	110	150	○	○	○	○
実施例3	C	4.5	37.8	58	40	110	150	○	○	○	○
実施例4	D	4.5	34.2	50	40	110	150	○	○	○	○
実施例5	E	6.0	31.7	44	50	110	150	○	○	○	○
実施例6	C	4.5	37.8	58	40	90	150	○	○	○	○
実施例7	B	4.5	31.7	44	40	150	150	○	◎	○	○
実施例8	E	6.0	31.7	44	50	150	150	○	◎	○	○
比較例1	B	4.5	31.7	44	40	90	150	×	合着	×	×
比較例2	E	6.0	31.7	44	40	110	150	○	一部ズレ	△	△
比較例3	C	4.5	37.8	58	40	50	150	×	合着	×	×
比較例4	RA	4.5	21.7	5	40	150	150	×	合着	×	×
比較例5	RB	4.5	72.6	77	40	90	150	○	スケ	—	—

## 【0085】

実施例1～8では、スペーサは精度よくほとんど非表示領域に配置され、得られた液晶表示装置の表示画質に優れていた。実施例7、8で得られた液晶表示装置の表示画質は、特に優れていた。一方、比較例1～5では、スペーサの配置精度が悪く非表示領域にまで配置され、得られた液晶表示装置の表示画質に劣っていた。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によれば、スペーサによる光漏れ及び光抜け等が防止され、高解像度を有する高い表示画質の液晶表示装置を製造することができる液晶表示装置の製造方法を提供することができる。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 従来の液晶表示装置の構成を示す模式図である。

【 図 2 】 スペーサ分散液の液滴の吐出状態を説明する模式図である。

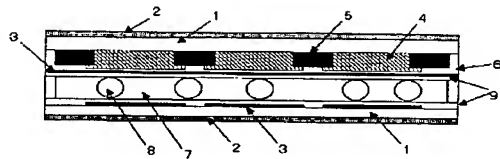
【 符 号 の 説 明 】

- 1 透明基板
- 2 偏光板
- 3 透明電極
- 4 R G B 着色膜
- 5 ブラックマトリクス
- 6 オーバーコート
- 7 液晶
- 8 スペーサ
- 9 配向膜
- 10 メニスカス
- 11 スペーサ分散液

10

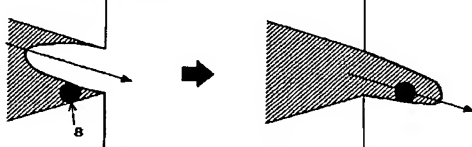
20

【 図 1 】

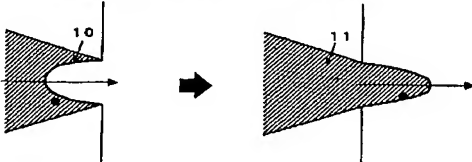


【 図 2 】

(a) メニスカスが軸対象でない場合



(b) メニスカスが軸対象の場合（粒子径に対しノズル径が大きい場合）



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H089 LA03 LA16 LA20 MA01X MA04X NA06 NA09 NA17 NA25 PA02  
PA06 PA09 QA02 QA05 QA14 QA16 SA17 SA19 TA09

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



US007061568B2

(12) **United States Patent**  
Yamaguchi et al.

(10) **Patent No.:** US 7,061,568 B2  
(45) **Date of Patent:** Jun. 13, 2006

(54) **METHOD FOR PRODUCING LIQUID CRYSTAL DISPLAY**

2005/0213021 A1 \* 9/2005 Myoung ..... 349/155

# FOREIGN PATENT DOCUMENTS

(75) **Inventors:** Shuichi Yamaguchi, Shiojiri (JP);  
Michihisa Ueda, Mishima-gun (JP)

JP	57-58124	4/1982
JP	4-198919	7/1992
JP	6-258647	9/1994
JP	10-339878	12/1998
JP	11-281985 A	10/1999
JP	2000-246887 A	9/2000
JP	2000-288451 A	10/2000
JP	2000-347191 A	12/2000
JP	2001-51280 A	2/2001
JP	2002-207217 A	7/2002

(73) **Assignees:** Sekisui Chemical Co., Ltd., Osaka (JP);  
Microjet Corporation, Nagano (JP)

(\*) **Notice:** Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.

\* cited by examiner

(21) **Appl. No.:** 10/535,181

*Primary Examiner*—James A. Dudek

(22) **PCT Filed:** Sep. 22, 2003

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Sughrue Mion, PLLC

(86) **PCT No.:** PCT/JP03/12045

# (57) ABSTRACT

§ 371 (c)(1),  
(2), (4) **Date:** Jul. 25, 2005

It is an object of the present invention to provide a method of fabricating a liquid crystal display by which a liquid crystal display capable of displaying a high quality display image with high resolution and preventing light leakage, light omission and the like due to spacers may be produced.

(87) **PCT Pub. No.:** WO2004/046804

**PCT Pub. Date:** Jun. 3, 2004

The present invention relates to a method of fabricating a liquid crystal display, which has a step of locating a spacer on a substrate by ejecting a droplet of spacer dispersion liquid containing a spacer with a particle diameter R (μm) from a nozzle of an ink-jet apparatus and depositing the droplet on the substrate surface, a hole diameter of the nozzle being 7R (μm) or larger, the spacer dispersion liquid having surface tension of 30 to 50 mN/m and a contact angle θ on the substrate surface of 30 to 90° and, in the step of locating the spacer on the substrate, depositing the droplet of the spacer dispersion liquid on the substrate surface at the interval of deposition D (μm) satisfying a relationship of the following formula (1):

(65) **Prior Publication Data**

US 2006/0001824 A1 Jan. 5, 2006

(30) **Foreign Application Priority Data**

Nov. 18, 2002 (JP) ..... 2002-334074

(51) **Int. Cl.**

G02F 1/1339 (2006.01)

(52) **U.S. Cl.** ..... 349/155; 427/466

(58) **Field of Classification Search** ..... 349/155  
See application file for complete search history.

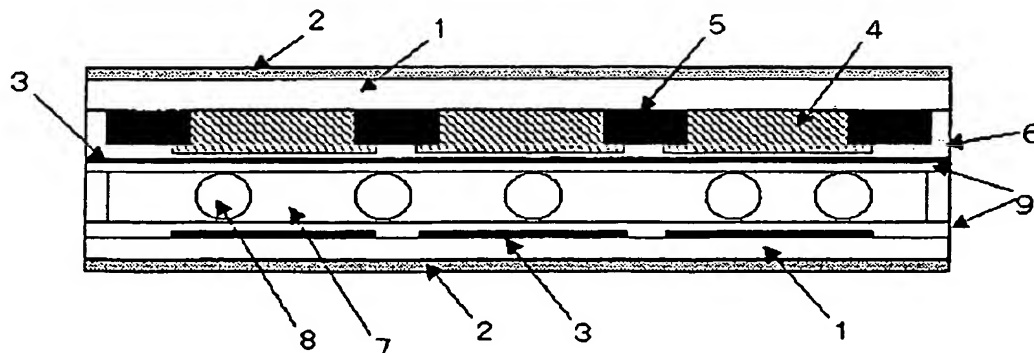
(56) **References Cited**

$$D \geq 35 \times \left[ \frac{R}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

# U.S. PATENT DOCUMENTS

6,280,799 B1 8/2001 Okabe et al.  
2002/0140893 A1 \* 10/2002 Yi et al. .... 349/155

2 Claims, 1 Drawing Sheet



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.1

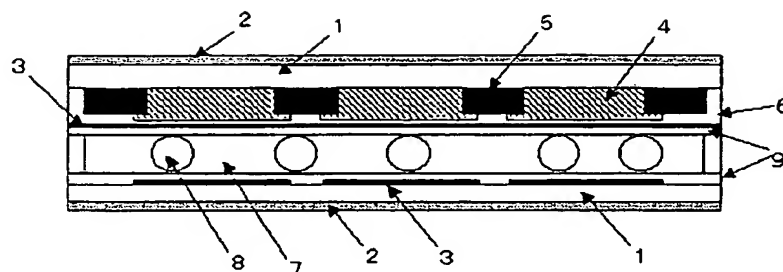
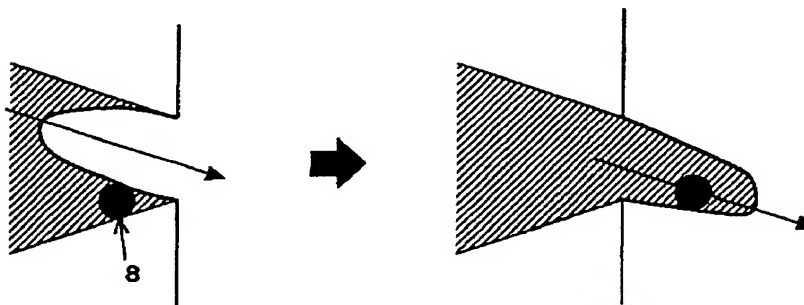
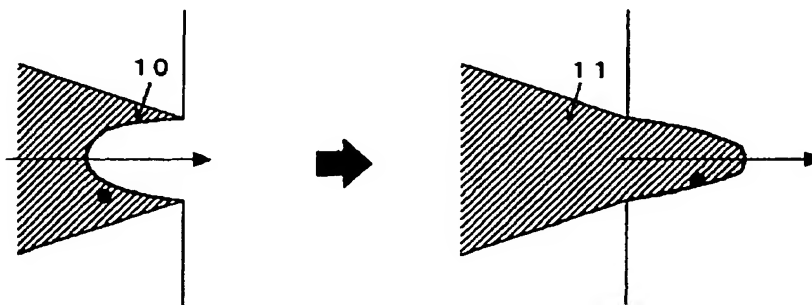


Fig.2

(a) In the case the meniscus is not axially symmetric.



(b) In the case the meniscus is axially symmetric (the case that the nozzle diameter is large relatively to the particle diameter).



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# 1

## METHOD FOR PRODUCING LIQUID CRYSTAL DISPLAY

### TECHNICAL FIELD

The present invention relates to a method of fabricating a liquid crystal display by which a liquid crystal display capable of displaying a high quality display image with high resolution and preventing light leakage, light omission and the like due to spacers may be produced.

### BACKGROUND ART

Presently, the liquid crystal display has been used widely for personal computers, portable electronic appliances, and the like. The liquid crystal display generally comprises, as shown in FIG. 1, a transparent electrode 3, an alignment layer 9, a RGB coloration film 4, and a black matrix 5 between two transparent substrates 1; polarizers 2 installed in the outer sides of the two transparent substrates 1; a sealing material 10 disposed in the circumference of the two transparent substrates 1; and a liquid crystal 7 encapsulated in a gap between the two transparent substrates 1 located on opposite sides of the sealing material 10. In this liquid crystal display, spacers 8 are used for the purpose of regulating the gap between the two transparent substrates 1 and retaining a proper thickness (cell gap) of a liquid crystal layer.

In a conventional method of fabricating the liquid crystal display, since the spacers are randomly and evenly ejected to a substrate bearing pixel electrodes thereon, the spacers are sometimes disposed even on the pixel electrodes, which are display parts. The spacers are generally made of a synthetic resin, glass or the like and if the spaces are located on the pixel electrodes, due to the depolarization function, light leakage takes place in the parts where the spacers are located. Further, light omission occurs owing to disorder of the alignment of the liquid crystal on the spacer surface to deteriorate the contrast and the color tone and worsen the display image quality. Further, with respect to a TFT liquid crystal display, when the spacers are disposed on TFT elements, there occurs a serious problem that the elements are broken when pressure is applied to the substrate.

To solve such a problem caused in the case of random spray of the spacers, it is proposed that the spacers are located only in light shielding regions, non-display parts. As a method of locating the spacers only on specified positions, for example, Japanese Kokai Publication Hei-4-198919 discloses a method of locating the spacers only on the positions corresponding to the aperture parts after aperture parts of a mask and the positions to locate the spaces thereon are conformed to each other, using a mask having aperture parts, and Japanese Kokai Publication Hei-6-258647 discloses a method of electrostatically attracting the spacers to a photoconductor and then transferring the spacers to a transparent substrate. However, in these methods, since the mask or a photoconductor was directly brought into contact with the substrate, there occurred a problem that the alignment layer on a substrate were damaged and deterioration of the image quality of the liquid crystal display was caused.

On the other hand, Japanese Kokai Publication Hei-10-339878 discloses a method of locating resin spacers on specified positions due to electrostatic repulsion by applying electric potential to pixel electrodes on a substrate and ejecting the charged resin spacers. However, in this method, since electrodes in the pattern of desired location were required, it was impossible to locate the spacers on com-

2

pletely optional positions and it was sometimes impossible to employ the method for fabrication of specified liquid crystal displays.

Japanese Kokai Publication Sho-57-58124 discloses a method of locating spacers on a substrate by an ink-jet method of ejecting droplets of spacer dispersion liquid from nozzles of an ink-jet apparatus to the substrate and depositing them on the substrate. It may be said that this method is advantageous in a point that the spacers in an optional pattern can be located on optional positions, without bringing the mask or the like into contact with the substrate like the methods.

However, in a conventional ink-jet method, if the interval of deposition of the droplets of the spacer dispersion liquid was narrowed so as to improve the resolution (narrow the arrangement intervals of the spacers) of the liquid crystal display, the droplets of the spacer dispersion liquid were touched together on the substrate, and on the other hand, if the quantity of each droplet of the spacer dispersion liquid was decreased by making the hole diameter of the nozzles of an ink-jet head small so as to prevent being touched together of the droplets of the spacer dispersion liquid on the substrate, the precision of the deposition positions of the droplets of the spacer dispersion liquid was lowered and the resolution of the liquid crystal display could not be improved.

### SUMMARY OF THE INVENTION

In view of the state of the art, it is an object of the invention to provide a method of fabricating a liquid crystal display by which a liquid crystal display capable of displaying a high quality display image with high resolution and preventing light leakage, light omission and the like due to spacers may be produced.

The present invention provides a method of fabricating a liquid crystal display, which has a step of locating a spacer on a substrate by ejecting a droplet of spacer dispersion liquid containing a spacer with a particle diameter R ( $\mu\text{m}$ ) from a nozzle of an ink-jet apparatus and depositing the droplet on the substrate surface, a hole diameter of the nozzle being 7R ( $\mu\text{m}$ ) or larger, the spacer dispersion liquid having surface tension of 30 to 50 mN/m and a contact angle  $\theta$  on the substrate surface of 30 to 90° and, in the step of locating the spacer on the substrate, depositing the droplet of the spacer dispersion liquid on the substrate surface at the interval of deposition D ( $\mu\text{m}$ ) satisfying a relationship of the following formula (1):

$$D \geq 35 \times \left[ \frac{R}{2 - 3\cos\theta + \cos^2\theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

In the present invention, it is preferable to locate a spacer on a lattice point of a lattice light shielding region of a substrate A bearing a color filter having a pixel region located following a certain pattern and the lattice light shielding region defining the pixel region, or on a position of a substrate B to be set on the opposite side of the substrate A with a spacer and a liquid crystal interposed, corresponding to the lattice point of the lattice light shielding region of the substrate A.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is a schematic view showing the structure of a conventional liquid crystal display.

FIGS. 2a and b are schematic views showing the ejecting state of droplets of spacer dispersion liquid.

In the drawings, the reference numeral 1 represents a transparent substrate; 2 represents a polarizer; 3 represents a transparent electrode; 4 represents a RGB coloration film; 5 represents a black matrix; 6 represents an overcoat; 7 represents a liquid crystal; 8 represents a spacer; 9 represents an alignment layer; 10 represents meniscus; and 11 represents spacer dispersion liquid.

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Hereinafter, the invention will be described in detail.

A method of fabricating a liquid crystal display of the present invention has a step of locating spacers on a substrate by ejecting droplets of spacer dispersion liquid containing the spacer with a particle diameter  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) from nozzles of an ink-jet apparatus and depositing the spacers on the substrate surface.

The ink-jet apparatus is not particularly limited and ink-jet apparatus employing a piezoelectric manner of ejecting liquid by vibration of a piezoelectric element and a thermal manner of ejecting liquid by utilizing the expansion of the liquid by acute heating. In the piezoelectric manner, the liquid is drawn into an ink chamber in vicinity of the piezoelectric element or ejected via nozzle tip ends from the ink chamber by vibration of the piezoelectric element.

Generally, a plurality of nozzles are installed in the direction perpendicular to the movement direction of the ink-jet head in a certain location manner such as equal intervals in the ink-jet apparatus.

The hole diameter of each nozzle of the ink-jet apparatus is  $7R$  ( $\mu\text{m}$ ) or larger in relation to the particle diameter  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) of the spacers. If it is smaller than  $7R$  ( $\mu\text{m}$ ), as compared with the particle diameter of the spacers, the hole diameter of the nozzles is so small that the ejecting precision may be decreased at the time of ejecting the spacers or in an extreme case, the nozzles are clogged to make ejection impossible. Since the particle diameter of the spacers is generally about 1.5 to  $10 \mu\text{m}$ , the aperture diameter of the nozzles of the ink-jet apparatus is set to be at least  $10 \mu\text{m}$  or larger.

The reason for decrease of the ejection precision at the time of ejecting the spacers if the hole diameter of the nozzles is so small in relation to the particle diameter can be explained as follows.

As an ejecting method of droplets in the ink-jet apparatus, there are a drawing method by which the meniscus (the interface between an ink and air) at the nozzle tip ends is drawn back immediately before ejection and then the liquid is pushed out and a pushing method by which the liquid is directly pushed out from the position where the meniscus is set still and stopped. The drawing method is mainly employed in common ink-jet apparatus and the drawing method can be characterized in that it can eject small droplets. Since it is required to eject small droplets in the case of ejecting droplets of the spacer dispersion liquid, the drawing method is effective. In the drawing method, the meniscus is drawn back immediately before ejection, however, as shown in FIG. 2(a), in the case the hole diameter of the nozzles is small and if the spacers exist in the vicinity of the drawn back meniscus, the meniscus is not drawn back

axially symmetrically and therefore the droplets do not move straight forward but curved at the time of pushing after the drawing back, and ejection precision decreases. On the other hand, as shown in FIG. 2(b), in the case the hole diameter of the nozzles is large, the meniscus is drawn back axially symmetrically and the droplets move straight forward at the time of pushing after the drawing back.

The hole diameter of the nozzles of the ink-jet apparatus is preferably  $15R$  ( $\mu\text{m}$ ) and  $150 \mu\text{m}$  or smaller. If it more than  $15R$  ( $\mu\text{m}$ ) and  $150 \mu\text{m}$ , the droplets to be ejected become large to make the deposition diameter large and therefore the precision of the spacer location may decrease.

The quantity of the droplets to be ejected by the nozzles of the ink-jet apparatus is preferably 10 to 80 pL. As a method of controlling the quantity of the droplets, a method of optimizing the hole diameter of the nozzles, a method of optimizing the electric signals for controlling the ink-jet head, and the like may be exemplified. Above all, the method of optimizing the electric signals for controlling the ink-jet head is particularly important in the piezoelectric manner ink-jet apparatus.

The spacer dispersion liquid contains spacers with a particle diameter  $R$  ( $\mu\text{m}$ ).

The spacer is preferable to be dispersed in single particle state in the spacer dispersion liquid. If there are agglomerates in the spacer dispersion liquid, the ejection precision of the ink-jet apparatus may decrease and in an extreme case, the nozzles of the ink-jet apparatus may be clogged.

The spacers are not particularly limited and inorganic silica fine particles, organic polymer fine particles, and the like can be exemplified. Among them, the organic polymer fine particles have proper hardness so as not to damage an alignment layer formed on a substrate of a liquid crystal display, are easy to follow the fluctuation of the thickness owing to the thermal expansion or thermal shrinkage and spacers move relatively scarcely inside the liquid crystal display and therefore, they are preferable.

The organic polymer fine particles are not particularly limited and in general, in terms of strength and the like, polymers obtained by polymerization of mixtures of monofunctional monomers and polyfunctional monomers may be used. The mixing ratio of the polyfunctional monomers in the mixtures is preferably 30% by weight or lower.

The monofunctional monomers are not particularly limited and examples include styrene derivatives such as styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, p-methylstyrene, p-chlorostyrene, and chloromethylstyrene; vinyl chloride; vinyl esters such as vinyl acetate and vinyl propionate; unsaturated nitriles such as acrylonitrile; and (meth)acrylic ester derivatives such as methyl (meth)acrylate, ethyl(meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, stearyl (meth)acrylate, ethylene glycol (meth)acrylate, trifluoroethyl (meth)acrylate, pentafluoropropyl (meth)acrylate, and cyclohexyl (meth)acrylate. These monofunctional monomers may be used alone or two or more of them may be used in combination.

The polyfunctional monomers are not particularly limited and examples include divinylbenzene, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, tetramethylolmethane tri(meth)acrylate, tetramethylolpropane tetra(meth)acrylate, diallyl phthalate and its isomers, triallyl isocyanurate and its derivatives, trimethylolpropane tri(meth)acrylate and its derivatives, pentaerythritol tri(meth)acrylate, pentaerythritol tetra(meth)acrylate, dipentaerythritol hexa(meth)acrylate, polyethylene glycol di(meth)acrylate such as ethylene glycol di(meth)acrylate, polypropylene glycol di(meth)acrylate such as propylene

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

glycol di(meth)acrylate, polytetramethylene glycol di(meth)acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, 1,3-butylene glycol di(meth)acrylate, 2,2-bis[4-(methacryloxyethoxy)phenyl]propane di(meth)acrylate such as 2,2-bis[4-(methacryloxyethoxy)phenyl]propane di(meth)acrylate, 2,2-hydrogenated-bis[4-(acryloxyethoxy)phenyl]propane di(meth)acrylate, and 2,2-bis[4-(acryloxyethoxy)polypropoxy]phenyl]propane di(meth)acrylate. These polyfunctional monomers may be used alone or two or more of them may be used in combination.

A method of producing fine particles by polymerization of the mixtures of the monofunctional monomers and polyfunctional monomers is not particularly limited and examples are suspension polymerization, seed polymerization, dispersion polymerization and the like.

The suspension polymerization is a method of polymerization to adjust the intended particle diameter by dispersing a monomer composition containing monomers and a polymerization initiator in a poor solvent. In the suspension polymerization, generally water mixed with a dispersion stabilizer may be used as a dispersion medium.

Although differing depending on the polymerization initiator and monomers, the polymerization conditions in the suspension polymerization are preferably 50 to 80° C. for polymerization temperature and 3 to 24 hours for polymerization time.

In the case of the suspension polymerization, the particle diameter distribution of the fine particles to be obtained becomes relatively broad and therefore classification is carried out at the time of using the particles as spacers. Accordingly, the suspension polymerization is suitable for producing fine particles with various particle diameters.

The seed polymerization is a polymerization method of expanding particles to an intended diameter by making monodisperse seed particles which are synthesized by soap-free polymerization or emulsion polymerization further absorbing monomers and then carrying out polymerization.

The organic monomers to be used as the seed particles are not particularly limited, however, to suppress the phase separation at the time of the seed polymerization, it is preferable for the organic monomers to have a composition as similar as possible to that of the monomers to be absorbed at the time of seed polymerization and in terms of the monodispersibility of the particle diameter distribution, styrene and its derivatives are preferably used.

The particle diameter distribution of the seed particles is reflected in the particle diameter distribution after seed polymerization and therefore, it is preferable to be monodisperse as much as possible and to have CV value of 5% or lower.

The monomers to be absorbed at the time of the seed polymerization are not particularly limited, however, since the phase separation from the seed particles easily occurs at the time of seed polymerization, it is preferable for the monomers to have a composition as similar as possible to that of the seed particles. For example, if the seed particles are of styrene, it is preferable to use aromatic divinyl monomers and if the seed particles are of acrylic, it is preferable to use acrylic multi-vinyl monomers.

The addition amount of the monomers to be absorbed in the seed particles in the seed polymerization is preferably 20 to 100 parts by weight to 1 part by weight of the seed particles. If it is less than 20 parts by weight, the breaking strength of crosslinked particles to be obtained is sometimes insufficient and if it is more than 100 part by weight, the

particle agglomeration or the like takes place at the time of seed polymerization to result in broad particle diameter distribution in some cases.

Since monodisperse particles can be obtained without classification in the seed polymerization, the seed polymerization is preferable for producing a large quantity of fine particles with a specified particle diameter.

The dispersion polymerization is a method of precipitating produced polymers in form of particles by carrying out polymerization in a poor solvent system in which the monomers are dissolved but produced polymers are not dissolved after previously adding a polymer dispersion stabilizer to the system. Generally, if crosslinkable monomers are polymerized by dispersion polymerization, particles tend to agglomerate and thus it becomes difficult to stably obtain monodisperse crosslinked particles, however, it is made possible by selecting the conditions.

It is preferable to control the crosslinkable monomers in 50% by weight or more in the entire amount of the monomers. If it is less than 50% by weight, since having soft surfaces in the solvent at the time of polymerization, the fine particles to be formed by the dispersion polymerization are touched together one another owing to collision of the fine particles, particle diameter distribution may broad and further agglomerates may be formed. Further, even if the monodispersibility is maintained, in the case the crosslinking density is low, sufficient breaking strength as spacers may not be obtained.

Since the dispersion polymerization can produce monodisperse particles without classification and therefore, it is suitable for producing a large quantity of fine particles with a specified particle diameter.

In the case of the various polymerization methods, a polymerization initiator, a solvent, a dispersion stabilizer and the like are employed.

The polymerization initiator is not particularly limited and examples include organic peroxides such as benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, ortho-chlorobenzoyl peroxide, ortho-methoxybenzoyl peroxide, 3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide, t-butylperoxy-2-ethyl hexanoate, and di-t-butyl peroxide; and azo compounds such as azobis(isobutyronitrile), azobis(cyclohexacarbonitrile), and azobis(2,4-dimethylvaleronitrile).

In general, the addition amount of the polymerization initiator is preferably 0.1 to 10 parts by weight to 100 parts by weight of the mixture of monofunctional monomers and polyfunctional monomers.

The solvent may properly be selected depending on the monomers to be used and examples preferably include organic solvents such as acetonitrile, N,N-dimethylformamide, dimethylsulfoxide, ethyl acetate; alcohols such as methanol, ethanol, and propanol; Cellosolves such as methyl cellosolve and ethyl cellosolve; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl butyl ketone, and 2-butanone; and hydrocarbons. Also, the solvent may include mixed solvents of these organic solvents with other organic solvents compatible with the formers and water and the like.

The dispersion stabilizer is preferably a polymer soluble in a medium and examples include polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, methyl cellulose, ethyl cellulose, poly(acrylic acid), polyacrylamide, and poly(ethylene oxide). Also, nonionic or ionic surfactants are used accordingly.

The spacers are required to have a certain strength since they are used as a gap material of the liquid crystal display and the compressive elasticity modulus with 10% deformation of the diameter (hereinafter, referred to also as 10% K-value) is preferably 2,000 to 15,000 MPa. If it is less than

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2,000 MPa, deformation occurs due to the press pressure at the time of assembly of the liquid crystal display, and thus it sometimes becomes impossible to keep a proper gap. If it is more than 15,000 MPa, the alignment layer on the substrate may be damaged at the time of disposition in the liquid crystal display abnormal display may be caused.

The 10% K-value can be calculated from load to cause 10% strain of fine particles on a smooth end face of a column made of diamond with 50  $\mu$ m diameter by using a micro compressing tester (PCT-200, manufactured by Shimadzu Corporation) according to the method disclosed in Japanese Kohyo Publication Hei-6-503180.

The spacers may be used being colored for improving the contrast of the liquid crystal display. As the colored spacers, for example, those which are colored by treatment with carbon black, disperse dyes, acidic dyes, basic dyes, metal oxides, or by coating organic films on the surfaces and decomposing or carbonizing the resulting film at a high temperature may be used. In the case the materials themselves to form the spacers have colors, they may be used as they are without coloration.

The spacers may be coated with adhesive layers on the surfaces or surface-modified so as not to disorder the alignment of the liquid crystal.

As a method of the surface-modification, there are a method, as disclosed in Japanese Kokai Publication Hei-1-247154, of modification by depositing resin on the spacer surfaces; a method, as disclosed in Japanese Kokai Publication Hei-9-113915, of modification by applying compounds reactive on functional groups of the spacer surfaces; and a method, as disclosed in Japanese Kokai Publication Hei-11-223821, of modification by graft-polymerization on the spacer surfaces. The method for forming a surface layer chemically bonded to the spacer surfaces is preferable since it can prevent separation of the surface layer in the cell of the liquid crystal display or elution to the liquid crystal. Among them, as disclosed in Japanese Kokai Publication Hei-9-113915, a method involving causing reaction of an oxidizing agent with fine particles having reductive groups in the surface to generate radicals on the particle surface and carrying out graft polymerization on the surface is particularly preferable since the surface layer with a high density and a sufficient thickness can be formed.

The concentration of the spacers in the spacer dispersion liquid is preferably 0.05 to 5% by weight. If it is less than 0.05% by weight, the probability that no spacer is contained in a droplet of the ejected spacer dispersion liquid may be high. If it is more than 5% by weight, the nozzles of the ink-jet apparatus tend to be clogged easily or the number of spacers contained in each droplet of the deposited spacer dispersion liquid may possibly be too high to move the spacers in the drying step. It is more preferably 0.1 to 2% by weight.

The spacer dispersion liquid is dispersion liquid obtained by dispersing spacers in a medium.

The medium of the spacer dispersion is not particularly limited and various compounds in liquid at a temperature to be ejected by the ink-jet head may be used. Above all, water-soluble or hydrophilic liquid is preferable. Since ink-jet heads of some ink-jet apparatuses are made usable for water systems, in the case of using such ink-jet heads, media with high hydrophobicity are not preferable since they may erode members composing the ink-jet heads or dissolve a part of adhesives sticking the members. Further, in general, since a resin thin film called as an alignment layer is formed on the substrate, those which do not cause the alignment

layer pollution, for example, do not penetrate or dissolve the alignment layer, are preferable.

The water-soluble or hydrophilic liquids are not particularly limited and examples include pure water; monoalcohols such as ethanol, n-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-hexanol, 1-methoxy-2-propanol, furfuryl alcohol, and tetrahydrofurfuryl alcohol; oligomers such as ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, and tetraethylene glycol; lower monoalkyl ethers such as monomethyl ether, monoethyl ether, monoisopropyl ether, monopropyl ether, and monobutyl ether of ethylene glycol oligomers; lower dialkyl ethers such as dimethyl ether, diethyl ether, diisopropyl ether, and dipropyl ether of ethylene glycol oligomers; alkyl esters such as monoacetate and diacetate of ethylene glycol oligomers; oligomers of propylene glycol such as propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, and tetrapropylene glycol; lower monoalkyl ethers such as monomethyl ether, monoethyl ether, monoisopropyl ether, monopropyl ether, and monobutyl ether of propylene glycol oligomers; lower dialkyl ethers such as dimethyl ether, diethyl ether, diisopropyl ether, and dipropyl ether of propylene glycol oligomers; alkyl esters of monoacetate and diacetate of propylene glycol oligomers; diols such as 1,3-propanediol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 3-hexene-2, 5-diol, 1,5-pentanediol, 2,4-pentanediol, 2-methyl-2,4-pentanediol, 2,5-hexanediol, 1,6-hexanediol, and neopentyl glycol; ether derivatives and acetate derivatives of diols; polyhydric alcohols such as glycerin, 1,2,4-butanetriol, 1,2,6-hexanetriol, 1,2,5-pentanetriol, trimethylolpropane, trimethylethane, and pentaerythritol; ether derivatives and acetate derivatives of polyhydric alcohols; dimethyl sulfoxide, thiodiglycol, N-methyl-2-pyrrolidone, N-vinyl-2-pyrrolidone,  $\gamma$ -butyrolactone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidine, sulfolane, formamide, N,N-dimethylformamide, N,N-diethylformamide, N-methylformamide, acetamide, N-methylacetamide,  $\alpha$ -terpineol, ethylene carbonate, propylene carbonate, bis- $\beta$ -hydroxyethylsulfone, bis- $\beta$ -hydroxyethylurea, N,N-diethylethanolamine, abietinol, diacetone alcohol, and urea.

The medium of the spacer dispersion liquid is preferable to contain liquid with a boiling point lower than 100° C. More preferably, an organic solvent with a boiling point of 70° C. or higher and lower than 100° C. is used. As such an organic solvent, for example, lower monoalcohols such as ethanol, n-propanol, and 2-propanol and acetone can be exemplified. Use of these organic solvents with relatively low boiling points makes evaporation of them possible at a relatively low temperature in the case of drying the spacer dispersion liquid ejected to the substrate, and it can prevent pollution of the alignment layer due to contact with a high temperature medium and deterioration of the display quality of the liquid crystal display.

The liquid with a boiling point lower than 100° C. is preferable to have a surface tension of 25 mN/m or lower at 20° C. If the surface tension of the liquid to be ejected is 30 to 50 mN/m, a common ink-jet apparatus shows good ejection precision. On the other hand, the surface tension of the spacer dispersion liquid ejected to the substrate is desirable to be high for transferring the spacers during the drying step. If the surface tension of the liquid with a boiling point lower than 100° C. is 25 mN/m or lower at 20° C., the surface tension of the spacer dispersion liquid can be kept relatively low at the time of ejecting and a good ejection precision can be obtained and after the deposition on the substrate, the liquid can be evaporated prior to other components in the spacer dispersion liquid the surface tension of

THIS PAGE BLANK (USPTO)



the resulting spacer dispersion liquid increases and thus transfer of the spacers toward the deposited point centers is made easy.

The ratio of the liquid with a boiling point lower than 100° C. in the medium is preferably 10 to 80% by weight. If it is lower than 10% by weight, the drying speed of the spacer dispersion liquid at the relatively low drying temperature becomes low and the productivity may decrease. If it is more than 80% by weight, the spacer dispersion liquid is excessively dried in the vicinity of the nozzles of the ink-jet apparatus and the ejection precision may decrease or agglomerated particles may be formed due to drying of the spacer dispersion liquid at the time of production or storage. In this specification, the boiling point means the boiling point at one atmospheric pressure.

The medium of the spacer dispersion liquid is preferable to contain a liquid with a boiling point of 150° C. or higher. More preferably, a solvent having a boiling point of 150° C. or higher and 200° C. or lower is contained. As such a solvent, ethylene glycol and lower alcohol ethers such as ethylene glycol monomethyl ether and ethylene glycol dimethyl ether can be exemplified. Use of such a solvent prevents decrease of the ejection precision owing to the excess drying in the vicinity of the nozzles of the ink-jet apparatus or suppresses formation of the agglomerated particles because of drying of the spacer dispersion liquid at the time of production or storage.

The liquid with a boiling point of 150° C. or higher is preferable to have surface tension of 30 mN/m or higher at 20° C. If it is 30 mN/m or higher, it is made possible to keep the surface tension of the spacer dispersion liquid high and make the movement of the spacers easy after the droplets of the spacer dispersion liquid are deposited on the substrate and the solvent component with a lower boiling point is evaporated.

The ratio of the liquid having a boiling point of 150° C. or higher in the medium is preferably 10 to 80% by weight. If it is lower than 10% by weight, the ejection precision can be decreased owing to drying of the spacer dispersion liquid and agglomerated particles tend to be formed easily. If it is more than 80% by weight, it takes a long time to dry it and the efficiency decreases and also the quality of the display image of the liquid crystal display tends to be deteriorated owing to the pollution of the alignment layer.

The spacer dispersion liquid may further contain an adhesive component for providing adhesive property and various surfactants and viscosity adjustment agents for improving the dispersibility of the spacers or improving the ejection precision by control of the physical properties such as surface tension and viscosity or improving the mobility of the spacers.

The surface tension of the spacer dispersion liquid is 30 to 50 mN/m. If it is lower than 30 mN/m, the contact angle of the spacer dispersion liquid and the substrate surface can not be high and even if a substrate having an alignment layer with high hydrophobicity and low surface tension is used, the droplets of the spacer dispersion liquid are spread on the substrate and the location intervals of the spacers cannot be narrow. If it is more than 50 mN/m, bubbles remain in the nozzles of the ink-jet head to make ejection impossible. The surface tension of the spacer dispersion liquid can be adjusted by addition of the medium of the spacer dispersion liquid.

The surface tension of the spacer dispersion liquid can be measured at an ink-jet head temperature of the ink-jet apparatus at the time of ejection, which is optionally set in a range from -5° C. to 50° C.

The contact angle  $\theta$  of the spacer dispersion liquid to the substrate surface is 30 to 90°. If it is less than 30°, the droplets of the spacer dispersion liquid ejected to the substrate surface are spread on the substrate and the location intervals of the spacers cannot be narrow. If it is more than 90°, the droplets of the spacer dispersion liquid ejected to the substrate surface move around on the substrate by a slight vibration and as a result, the location precision decreases or adhesion of the spacers to the substrate worsens. The contact angle  $\theta$  of the spacer dispersion liquid to the substrate surface can be controlled by adjusting the surface tension of the spacer dispersion liquid by addition of the medium of the spacer dispersion liquid.

The contact angle  $\theta$  of the spacer dispersion liquid to the substrate surface can be measured at the substrate surface temperature at the time of deposition of the droplets of the spacer dispersion on the substrate surface.

The viscosity of the spacer dispersion liquid is preferably 0.5 to 15 mPa·s. If it is less than 0.5 mPa·s, it may become impossible to stably ejecting them, that is, it may become difficult to control the ejection quantity. If it is more than 15 mPa·s, it may become impossible to eject them by the ink-jet apparatus. It is more preferably 5 to 10 mPa·s. In addition, the liquid temperature of the spacer dispersion liquid may be adjusted at the time of ejection by controlling the temperature of the ink-jet head of the ink-jet apparatus in a range from -5° C. to 50° C. so as to keep the viscosity in the preferable range.

With respect to the method of fabricating a liquid crystal display of the present invention, in the step of locating the spacers on the substrate, the droplets of the spacer dispersion liquid are deposited on the substrate surface at the interval of deposition  $D$  ( $\mu\text{m}$ ) satisfying the relationship of the following formula (1):

$$D \geq 35 \times \left[ \frac{R}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

In the case the ejection is carried out with the narrow interval of deposition without satisfying the relationship of the formula (1), unless the hole diameter of the nozzles of the ink-jet head is made small, the diameter of droplets of the spacer dispersion liquid to be ejected becomes wide and the deposition diameter is also wide, so that the droplets are touched together one another on the substrate and if it occurs, the spacers cannot move toward certain points during the drying step and consequently, the location precision of the spacers after the drying is decreased. On the other hand, if the hole diameter of the nozzles of the ink-jet head is narrowed so as to make the diameter of the droplets of the spacer dispersion liquid to be ejected small, the spacer particle diameter becomes large relatively to the hole diameter of the nozzles and consequently, the spacers cannot stably be ejected linearly in a single direction and owing to flying curve, the precision of the deposition positions is decreased and in a worse case, nozzles may be clogged with the spacers.

The droplets of the spacer dispersion liquid are preferable to be deposited on the surface of one of two substrates composing the liquid crystal display.

The substrate is not particularly limited and, for example, those which comprise glass or resin and are commonly used as panel substrates for the liquid crystal display can be used. A resin thin film called alignment layer for controlling the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

alignment of the liquid crystal molecules is generally formed on the surface of the substrate. The alignment layer is not particularly limited and generally, polyamide resin may be used to control the alignment of the liquid crystal molecules by rubbing treatment of the surface. As described, the contact angle  $\theta$  of the spacer dispersion liquid on the substrate surface to which the droplets of the spacer dispersion liquid are deposited is 30 to 90°.

Either one of substrates is preferable to bear a color filter having pixel regions located following specified patterns and lattice light shielding regions defining the pixel regions.

The location positions of the spacers on the substrate are not particularly limited and may be located randomly or being patterned in specified positions, however, to prevent deterioration of display image quality of the liquid crystal display of the light omission and the like due to the spacers, it is preferable to locate them in non-display parts. As the non-display parts, there are light shielding regions, called black matrix, formed in the surroundings of the pixel regions and further parts positions where TFT elements are formed in the case of the TFT liquid crystal display and they are preferable to be located under the black matrix so as not to break the TFT elements.

The spacers may be located in any optional patterns in any parts under the light shielding regions, however, to prevent them from coming out to the display parts, they are preferable to be located either on positions of lattice points of lattice light shielding regions of the substrate A bearing a color filter having pixel regions located following a certain pattern and the lattice light shielding regions defining the pixel regions, or on positions of the substrate B to be set on the opposite side of the substrate A with the spacers and a liquid crystal interposed, corresponding to the lattice point of the lattice light shielding regions of the substrate A.

In addition, the black matrix generally has a width of 10 to 30  $\mu\text{m}$ .

The location density of the spacers is preferably 50 to 350 per 1 mm square.

The interval of deposition 1, which is an interval between the position on the substrate surface where the front end of a droplet of the spacer dispersion liquid is deposited and the position where the rear end of the droplet is deposited, is preferable to be controlled to be wider than 40  $\mu\text{m}$ . In addition, if an ejected droplet is deposited, being divided into several droplets, the interval of deposition 1 means the interval between the droplet which is deposited at first and the droplet which is deposited remotest from the first deposited droplet.

Control of the interval of deposition 1 to be wider than 40  $\mu\text{m}$  makes each droplet be elliptical or divides each droplet into several small droplets even in the case of circular droplet, while each droplet of the spacer dispersion liquid is made one circular droplet at the time of deposition by a conventional ejection method of the spacer dispersion liquid. Accordingly, in comparison with the deposition diameter obtained by the conventional ejection method of the spacer dispersion liquid, the shorter diameter of the elliptical droplets or the maximum deposition diameter among the droplets divided into several small droplets after the deposition can be made small to make the spacers easy to be collected in the non-display parts.

The deposition state is determined by flying state of the droplets jetted out of the nozzles installed in an ink-jet head and the relative speed of the substrate and the ink-jet head. That is, the spacer dispersion liquid ejected in the ink-jet manner is ejected in form of rod droplets out of the nozzles and the droplets of the spacer dispersion liquid are deposited

on the substrate as they are without being divided in air or deposited on the substrate while being divided each into two or more droplets in air (generally the latter case is frequent). At that time, if the relative speed  $V_1$  of the substrate and the ink-jet head is extremely small, being independent of the flying state, the droplets are deposited in the vicinity of a single point and therefore the droplets are deposited almost circularly. If the relative speed  $V_1$  of the substrate and the ink-jet head is small, being independent of the flying state, the droplets are deposited in elliptical shape. If the relative speed  $V_1$  of the substrate and the ink-jet head is high, the droplets are deposited in elliptical shape in the case the droplets are not divided in air and droplets divided small are deposited in circular or elliptical shape in the case they are divided in air.

The interval of deposition 1 can be calculated according to the relationship of the following formula (2).

$$l = V_1 t + \frac{LV_1}{\sin\phi} \cdot \frac{V_2 - V_3}{V_2 V_3} \quad (2)$$

In the formula (2),  $V_1$  represents the relative speed of the ink-jet head and the substrate;  $t$  (s) represents the time taken to finish ejection of the rear end from the ejection of the front end of a droplet of the spacer dispersion liquid out of the droplet ejection port of the ink-jet head;  $L$  (m) represents the distance between the droplet ejection port of the ink-jet head and the substrate;  $\phi$  (°) represents the angle between the ejection direction of the droplet of the spacer dispersion liquid and the substrate surface;  $V_2$  (m/s) represents the speed of the droplet front end of the spacer dispersion liquid; and  $V_3$  (m/s) represents the speed of the droplet rear end of the spacer dispersion liquid.

According to the formula (2), to make the interval of deposition 1 wide, the relative speed  $V_1$  of the ink-jet head and the substrate, the ejection time  $t$ , and the distance  $L$  between the droplet ejection port of the ink-jet head and the substrate are made large, or the speed  $V_2$  of the droplet front end of the spacer dispersion liquid and the speed  $V_3$  of the droplet rear end of the spacer dispersion liquid are controlled to be slow and the speed  $V_3$  of the droplet rear end of the spacer dispersion is controlled to be slow relatively to the speed  $V_2$  of the droplet front end of the spacer dispersion liquid, or the angle  $\phi$  between the ejection direction of the droplet of the spacer dispersion liquid to the substrate surface is made close to horizontal to make  $\sin\phi$  low.

The interval of deposition 1 can be made larger than 40  $\mu\text{m}$  by adjusting the driving conditions of the ink-jet head (piezoelectric element or the like) so as to control the respective parameters of the formula (2) for ejecting the droplets of the spacer dispersion liquid.

Then, the respective parameters of the formula (2) will be explained.

At first, the ink-jet head (nozzle) is installed at a tilt while the distance  $L$  between the droplet ejection port of the ink-jet head (nozzle tip end) and the substrate and the angle  $\phi$  between the substrate surface and the ejection direction of the droplet of the spacer dispersion liquid being controlled properly. The spacer dispersion liquid is ejected out of the nozzle to the substrate moving at a relative speed  $V_1$  in relation to the ink-jet head at the droplet front end speed  $V_2$  in a manner that the ejection of the droplet rear end is finished after a lapse of the time  $t$ . At that time, the speed of the droplet rear end of the spacer dispersion liquid is  $V_3$ .

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ejection in such a manner is defined to be one cycle and this cycle is repeated to locate the droplets of the spacer dispersion liquid on the substrate.

The upper limit of the relative speed  $V_1$  of the ink-jet head and the substrate is determined by the ability of a driving apparatus such as the acceleration precision and positioning precision of the driving apparatus and so far, it is about 100 m/s. In the case the interval of distribution of the spacer dispersion liquid (the time of one cycle) is too short to locate the spacers at desired intervals attributed to that the relative speed  $V_1$  of the ink-jet head and the substrate is increased, the spacer dispersion liquid may be deposited in a plurality of times or the number of nozzles may be increased so as to solve such a problem. A method of depositing the spacers in a plurality of times is not particularly limited and they may be ejected changing the movement direction alternately every time (reciprocating ejection) or ejected only at the time of movement in one direction (one way ejection).

The ejection time  $t$  may be set generally to be 3  $\mu$ s to 1 ms depending on the control conditions of the voltage to be applied to the piezoelectric element. The control condition of the voltage (waveform) to be applied to the piezoelectric element is set so as to stably eject the spacer dispersion liquid depending on the surface tension and the viscosity of the spacer dispersion liquid.

The distance  $L$  between the droplet ejection port of the ink-jet head and the substrate is preferably 200  $\mu$ m to 3 mm. If it is less than 200  $\mu$ m, the ink-jet head may be brought into contact with the substrate and damage the substrate or the ink-jet head may be broken owing to the unexpected vibration. If it is more than 3 mm, since the droplet of the spacer dispersion liquid is so small as to be affected easily with air current in the ambient atmosphere or the slight curve of the droplet is magnified and a problem that the spacers are deposited at positions shifted from expected deposition positions and the like may occur. It is more preferably 300  $\mu$ m to 1.5 mm.

The angle  $\phi$  between the ejection direction of a droplet of the spacer dispersion liquid and the substrate surface is preferably 5 to 175°. If it is less than 5° or more than 175°, the duration the droplet stays in air to the deposition time is prolonged and similarly to the case that the distance  $L$  between the droplet ejection port of the ink-jet head and the substrate is wide, the droplet of the spacer dispersion liquid may be so small as to be affected easily with air current in the ambient atmosphere or the slight curve of the droplet is magnified and a problem that the spacers are deposited at positions shifted from expected deposition positions may occur.

The speed  $V_2$  of the front end of the droplet of the spacer dispersion liquid can be controlled generally in a range of 3 to 20 m/s by increasing or decreasing the voltage to be applied to the piezoelectric element in the case of a piezoelectric ink-jet apparatus. The speed  $V_2$  of the front end of the droplet of the spacer dispersion liquid is preferably 5 to 12 m/s.

The speed  $V_3$  of the rear end of the droplet of the spacer dispersion liquid is lower than the speed  $V_2$  of the front end of the droplet of the spacer dispersion liquid and generally in a range of 1 to 10 m/s. The speed  $V_3$  of the rear end of the droplet of the spacer dispersion liquid is determined depending on the speed  $V_2$  of the front end of the droplet of the spacer dispersion liquid, the divided state of the droplet of the spacer dispersion liquid, and the surface tension and viscosity of the spacer dispersion liquid.

The droplet of the spacer dispersion liquid is ejected in rod state and there are cases that the droplet is not divided and the droplet is divided until it is deposited on the substrate. In the case that no division takes place and the droplet becomes spherical in air until it is deposited, the

speed of the front end of the droplet and the speed of the rear end at the time of deposition are approximately the same. To say strictly, the droplet speed at the time of the deposition is not the same as the speed of the front end of the droplet or the speed of the rear end since the droplet in rod shape becomes spherical, however, the difference is small as compared with the droplet speed and therefore in this case, they are regarded to be the same. In the case that no division takes place and the droplet is deposited as it is in rod state, the difference of the speed of the front end of the droplet or the speed of the rear end at the time of ejection is left as the difference of the speed of the front end of the droplet or the speed of the rear end at the time of deposition.

On the other hand, in the case the droplet is divided into several droplets, it is supposed that the speed of the front end of the droplet at the time of ejection is the speed of the droplet at the head at the time of deposition (generally called as a main droplet) and that the speed of the rear end of the droplet at the time of ejection is the speed of the droplet in the most tail (generally the droplet following the main droplet is called as a satellite droplet).

In addition, generally, if the speed of the front end of the droplet is 3 m/s or lower, the droplet is not divided in many cases and if the speed of the front end of the droplet is 3 to 20 m/s, the droplet is divided in many cases.

The spacer dispersion liquid deposited on the substrate surface by the method is dried and the spacers are located on the substrate.

A method of drying the spacer dispersion liquid is not particularly limited and for example, there are a method of heating the substrate and a method of blowing hot air and to gather the spacers around the center of the deposited droplet during the drying step, it is preferable to set proper conditions such as the boiling point of the medium, the drying temperature, the drying time, the surface tension of the medium, the contact angle of the medium on the alignment layer and the concentration of the spacers.

To gather the spacers around the center of the deposited droplet during the drying step, it is preferable to dry for duration to an extent that the liquid is not eliminated during the time the spacers moved on the substrate. Further, if a medium easy to be evaporated at a room temperature is used for the spacer dispersion liquid, agglomerated particles may be produced by drying at the time of production and storage of the spacer dispersion liquid and thus the ink-jet ejecting property may be deteriorated owing to the drying in the vicinity of a nozzle of the ink-jet apparatus. However, when the medium is brought into contact with the alignment layer for a long time at a high temperature, the alignment layer is polluted to deteriorate the display image quality of the liquid crystal display in some cases. Also, even if the substrate temperature is relatively low, in the case the drying duration is considerably long, the productivity of the liquid crystal display is decreased.

In consideration of these conditions, the temperature of the substrate surface at the time of deposition of the droplet of the spacer dispersion liquid in the method of fabricating the liquid crystal display of the present invention is preferable to be a temperature lower by at least 20° C. than the boiling point of a liquid having the lowest boiling point among the liquid contained in the spacer dispersion liquid. If it is higher than the temperature lower by at least 20° C. than the boiling point of the liquid having the lowest boiling point among the liquid contained in the spacer dispersion liquid, the liquid is acutely evaporated to make the movement of the spacers impossible and in an extreme case, owing to the fierce boiling of the liquid, the spacers are moved together with the droplet on the substrate and considerable decrease of the positioning precision of the spacers occurs in some cases.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Accordingly, the method of fabricating the liquid crystal display of the present invention is a method which has a step of locating spacers on a substrate by ejecting droplets of a spacer dispersion liquid containing the spacers with a particle diameter  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) from nozzles of an ink-jet apparatus and depositing the droplets on the substrate surface and the hole diameter of the nozzles is  $7R$  ( $\mu\text{m}$ ) or larger: the spacer dispersion liquid has surface tension of 30 to 50 mN/m and a contact angle  $\theta$  on the substrate surface of 30 to 90°: and in the step of locating the spacers on the substrate, depositing the droplets of the spacer dispersion liquid on the substrate surface at the interval of deposition  $D$  ( $\mu\text{m}$ ) satisfying the relationship of the formula (1), so that touching together of the droplets of the spacer dispersion liquid on the substrate or the flying curve at the time of the ejection of the droplets from the nozzles can be prevented and precision of the deposition positions of the spacer dispersion liquid can be improved. Accordingly, the spacers can be located at high precision on non-display parts with a narrow width of the

substrate of the liquid crystal display by the ink-jet method and light leakage and light omission due to spacers can be prevented and a liquid crystal display capable of displaying a high quality display image with high resolution can be fabricated.

## BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

Hereinafter, the present invention will be described more in detail by way of examples. However, the present invention is not limited to these examples.

### EXAMPLE 1

(Production of Fine Particles for Spacers)

After divinylbenzene 15 parts by weight, isooctyl acrylate 5 parts by weight, and benzoyl peroxide 1.3 parts by weight as a polymerization initiator were evenly mixed in a separable flask and then an aqueous solution of 3% poly(vinyl alcohol) (GL-03, manufactured by Kuraray Co., Ltd.) 20 parts by weight and sodium dodecylsulfate 0.5 part by weight were added and stirred well, ion exchanged water 140 parts by weight was added. While this solution being stirred, reaction was carried out for 15 hours at 80° C. in nitrogen current. After the obtained fine particles are washed with hot water and acetone, the particles are subjected to classification and fine particles for spacers were obtained by evaporation of acetone. The average particle diameter of the fine particles of the spacers was 2.5  $\mu\text{m}$  and CV value was 3.0%.

(Surface Treatment of the Spacers)

The obtained fine particles for spacers 5 parts by weight were added to a mixed solution of dimethyl sulfoxide (DMSO) 20 parts by weight, hydroxymethyl methacrylate 2 parts by weight, and N-ethylacrylamide 18 parts by weight and dispersed by a sonicator and evenly stirred. While nitrogen gas being introduced into the reaction system, stirring was carried out continuously at 30° C. for 2 hours. A 0.1 mol/L di-ammonium cerium nitrate solution 10 parts by weight adjusted with 1 N nitric acid solution was added and the reaction was further continued for 5 hours. On completion of the polymerization reaction, the reaction solution was filtered by a 3 µm membrane filter and particles and the reaction solution were separated. The particles were sufficiently washed by ethanol and acetone and vacuum-dried by a vacuum drier to obtain spacers.

### (Production of the Spacer Dispersion Liquid)

The obtained spacers 0.50 parts by weight were slowly added to a dispersion medium with the composition described in Table 1, dispersed by sufficiently stirring by a sonicator, and filtered with stainless mesh with 10  $\mu$ m opening for removing agglomerates to obtain a spacer dispersion liquid A.

TABLE 1

[illegible]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



TABLE 1-continued

	Spacer dispersion liquid						
	A	B	C	D	E	RA	RB
Spacer particle diameter R ( $\mu\text{m}$ )	2.5	4.5	4.5	4.5	6.0	4.5	4.5
Surface tension of spacer dispersion liquid (mN/m)	31.7	31.7	37.8	34.2	31.7	21.7	72.6
Contact angle on substrate surface $\theta$ ( $^\circ$ )	44	44	58	50	44	<5	77

#### (Location of Spacers by Ink-Jet Method)

A solution containing polyimide (Sunever 150, manufactured by Nissan Chemical Industry Co., Ltd.) was evenly applied by spin coating method to a color filter glass substrate provided with ITO transparent electrodes on the surface and bearing a black matrix with 25  $\mu\text{m}$  width between the pixels (vertical length 150  $\mu\text{m}$ ×horizontal length 75  $\mu\text{m}$  pitches) of the color filter and after the solution was dried at 150° C., the resulting substrate was fired at 230° C. for 1 hour for curing to obtain a substrate bearing an alignment layer. The obtained substrate was attached to a stage and the stage was heated by a heater attached to the stage to heat the substrate at 60° C.

Next, after the contact angle  $\theta$  of the spacer dispersion liquid A on the substrate surface heated to 60° C. and was measured, the spacer dispersion liquid A was ejected to the substrate heated to 60° C. by a piezoelectric manner ink-jet apparatus having an ink-jet head with hole diameter 40  $\mu\text{m}$  of the nozzle to locate spacers at 110  $\mu\text{m}$  intervals in every other line of the vertical lines of the black matrix (vertical 110  $\mu\text{m}$ ×horizontal 150  $\mu\text{m}$  pitches). The surface tension of the spacer dispersion liquid A at the time of ejection was 31.7 mN/m. Further, the location density of the spacers located in such a manner was 200 pieces/mm<sup>2</sup>.

After it was confirmed that the spacer dispersion liquid A ejected on the substrate was completely dried with eye observation, to further dry and firmly fix spacers in the substrate, the substrate was moved on a hot plate heated at 150° C. for heating and then kept still for 30 minutes.

The obtained color filter glass substrate in which the spacers were located and an opposite substrate were stuck to each other using a circumferential seal material and the seal material were heated at 150° C. for 1 hour to cure the material and to form an empty cell with a cell gap equal to the particle diameter of the spacers and it was filled with a liquid crystal by vacuum method and an injection port was sealed with a sealing agent to obtain a liquid crystal display.

#### (Evaluation)

The relation between the spacer dispersion liquid and the interval of deposition D, the droplet state at the time the spacer dispersion was deposited on the substrate, the location state of the spacers after the droplets of the spacer dispersion liquid were dried, in the production steps of the liquid crystal display and the display image quality of the obtained liquid crystal display were evaluated according to the following standards.

The results are shown in Table 2.

#### <The Relation Between the Spacer Dispersion Liquid and the Interval of Deposition D>

○: The relationship of the formula (1) was satisfied.

×: The relationship of the formula (1) was not satisfied.

#### <The Droplet Deposition State>

○: The deposition center of a droplet was at the position corresponding to a lattice point in a light shielding region.

○: The deposition center of a droplet was at the position on a light shielding region.

△: The deposition center of a droplet was shifted from a light shielding region.

○: Droplets are touched together: Droplets were touched together to be a large droplet.

×: There are positions where droplets are not deposited: No spacer was ejected out of some of nozzles of an ink-jet head to form parts where spacers were absent.

#### <Spacer Location Precision>

○: Almost all of the spacers were on light shielding parts.

△: Some of spacers were at positions out of the light shielding regions.

×: Many spacers were at positions out of the light shielding regions.

#### <Display Image Quality>

○: Spacers were scarcely observed in the display regions and the quality of images was good without light omission attributed to the spacers.

△: Some spacers were observed in the display regions and light omission attributed to the spacers took place.

×: Many spacers were observed in the display regions and light omission attributed to the spacers took place.

#### EXAMPLES 2 TO 6

0.50 parts by weight of spacers with an average particle diameter 4.5  $\mu\text{m}$  and CV value 3.0% or spacers with an average particle diameter 6.0  $\mu\text{m}$  and CV value 3.0% produced in the same manner as Example 1 were gradually added to dispersion media with the compositions shown in Table 1 and sufficiently stirred by a sonicator for dispersion and then filtered with a stainless mesh with 10  $\mu\text{m}$  opening for agglomerate removal to obtain spacer dispersion liquid B, C, D, and E. Liquid crystal displays were fabricated in the same manner as Example 1, except that the spacer dispersion liquid B, C, D, and E were used as the spacer dispersion liquid as described in Table 2 and evaluated in the same manner.

The results were shown in Table 2.

#### EXAMPLES 7 AND 8

Liquid crystal displays were fabricated in the same manner as Examples 2 and 5, except that deposition positions of the droplets of the spacer dispersion liquid were adjusted to be at lattice points of the black matrixes.

The results were shown in Table 2.

#### COMPARATIVE EXAMPLES 1 TO 5

0.50 parts by weight of spacers with an average particle diameter 4.5  $\mu\text{m}$  and CV value 3.0% produced in the same manner as Example 1 were gradually added to dispersion media with the compositions shown in Table 1 and suffi-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ciently stirred by a sonicator for dispersion and then filtered with a stainless mesh with 10  $\mu\text{m}$  opening for agglomerate removal to obtain spacer dispersion liquid B, C, E, RA and RB. Liquid crystal displays were fabricated in the same manner as Example 1, except that the spacer dispersion liquid B, C, E, RA, and RB were used as the spacer dispersion liquid as described in Table 2 and evaluated in the same manner.

The results were shown in Table 2.

TABLE 2

	Spacer dispersion liquid	Spacer particle diameter ( $\mu\text{m}$ )	Surface tension of dispersion liquid (mN/m)	Contact angle of dispersion liquid on substrate ( $^\circ$ )	Hole diameter of nozzle of ink-jet head ( $\mu\text{m}$ )	Spacer location intervals			Droplet deposition state	Spacer location precision	Display image quality
						vertical ( $\mu\text{m}$ )	horizontal ( $\mu\text{m}$ )	relationship of the formula (1)			
Example 1	A	2.5	31.7	44	40	110	150	o	o	o	o
Example 2	B	4.5	31.7	44	40	110	150	o	o	o	o
Example 3	C	4.5	37.8	58	40	110	150	o	o	o	o
Example 4	D	4.5	34.2	50	40	110	150	o	o	o	o
Example 5	E	6.0	31.7	44	50	110	150	o	o	o	o
Example 6	C	4.5	37.8	58	40	90	150	o	o	o	o
Example 7	B	4.5	31.7	44	40	150	150	o	⊙	o	o
Example 8	E	6.0	31.7	44	50	150	150	o	⊙	o	o
Comparative Example 1	B	4.5	31.7	44	40	90	150	x	Droplets are touched together.	x	x
Comparative Example 2	E	6.0	31.7	44	40	110	150	o	partially shifted	Δ	Δ
Comparative Example 3	C	4.5	37.8	58	40	50	150	x	Droplets are touched together.	x	x
Comparative Example 4	RA	4.5	21.7	5	40	150	150	x	Droplets are touched together.	x	x
Comparative Example 5	RB	4.5	72.6	77	40	90	150	o	There are positions where droplets are not deposited.	—	—

In Examples 1 to 8, almost all of the spacers were located in non-display regions at high precision and the display image quality of the obtained liquid crystal displays was excellent. The display image quality of the liquid crystal displays obtained in Examples 7 and 8 were particularly excellent. On the other hand, the location precision of the spacers was low and the spacers were located even in display regions and displayed image quality of the liquid crystal displays was inferior in Comparative Examples 1 to 5.

#### INDUSTRIAL APPLICABILITY

In accordance with the present invention, a method of fabricating a liquid crystal display by which the light leakage and light omission due to spacers can be prevented and a liquid crystal display capable of displaying images with high quality at high resolution can be fabricated.

The invention claimed is:

1. A method of fabricating a liquid crystal display, which has a step of locating a spacer on a substrate by ejecting a droplet of spacer dispersion liquid containing a spacer with a particle diameter R ( $\mu\text{m}$ ) from a nozzle

of an ink-jet apparatus and depositing the droplet on the substrate surface,

a hole diameter of the nozzle being 7R ( $\mu\text{m}$ ) or larger, the spacer dispersion liquid having surface tension of 30 to 50 mN/m and a contact angle  $\theta$  on the substrate surface of 30 to 90° and,

in the step of locating the spacer on the substrate, depositing the droplet of the spacer dispersion liquid

on the substrate surface at the interval of deposition D ( $\mu\text{m}$ ) satisfying a relationship of the following formula (1):

$$D \geq 35 \times \left[ \frac{R}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right]^{1/3} \quad (1)$$

2. The method of fabricating a liquid crystal display according to claim 1,

which locates a spacer on a lattice point of a lattice light shielding region of a substrate A bearing a color filter having a pixel region located following a certain pattern and the lattice light shielding region defining the pixel region, or on a position of a substrate B to be set on the opposite side of the substrate A with a spacer and a liquid crystal interposed, corresponding to the lattice point of the lattice light shielding region of the substrate A.

\* \* \* \* \*

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**